COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-CINQUIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-SEPTEMBRE 1977

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1977

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation des temps de relaxation de certains protons de la* L-*isoleucine en présence de sa protéine périplasmique affine* (Escherichia coli). Note (*) de **Anne-Marie Chauvet-Monges, Jean-Pierre Monti, Aimé Crevat, Jean-Claude Sari, Christian Gaudin** et **Jean-Pierre Belaich**, présentée par M. Pierre Rouard.

Les auteurs étudient par résonance magnétique nucléaire (RMN) à haute résolution la variation des temps de relaxation spin-spin de certains protons de la L-isoleucine en présence de sa protéine périplasmique affine (*Escherichia coli*). Ils en déduisent que le site principal de liaison est proche du carbone en position α.

The authors have studied by Nuclear Magnetic Resonance the variations of spin-spin relaxation time of some protons of L-*isoleucine with its binding protein of* Escherichia coli.
The results showed that the α *position is near the binding site.*

Une protéine affine pour la leucine, l'isoleucine et la valine (LIV) a été mise en évidence dans l'espace périplasmique de *Escherichia coli* [(1), (2)]. Les propriétés physicochimiques de la LIV, directement impliquée dans le transfert de ces amino-acides ont donné lieu à de nombreux travaux [(3) à (6)]. Toutefois, aucune étude spectroscopique pour mettre

```
         A H
           |γ  β    α   ,NH2
   CH3 — C — CH — CH
           |   |        `COOH
         B H   CH3
```

Fig. 1. — Formule de l'isoleucine.

en évidence des changements de conformation des réactifs, lors de la liaison, n'a été faite à ce jour. Une telle étude semble être indispensable pour approfondir le rôle joué par la LIV dans la diffusion de ces substrats au travers de la membrane cytoplasmique. L'objet du présent travail consiste en l'étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) des interactions de la L-isoleucine avec sa protéine affine.

I. Matériel et méthode. — (*a*) *Réactif.* — La LIV a été purifiée par C. Gaudin et coll. (7) à l'aide d'une méthode dérivée de celles d'Oxender (1) et d'Anraku (2). La L-isoleucine est un produit « Merck ».

(*b*) *Appareillage.* — Spectromètre RMN 250 MHz « Caméca » avec transformée de Fourier (8). Les spectres sont obtenus après 2 000 accumulations. Les impulsions sont à 45° et le temps d'attente est de 1 s.

(*c*) *Méthode.* — Ainsi que l'a montré Jardetzky [(9), (10)], les interactions des protéines avec les petites molécules sont classiquement étudiées en mesurant les temps de relaxation T_2 des différents protons de cette molécule [(11), (12)]. En effet si on appelle α la fraction liée de substrat, dans le cas d'un échange rapide on a la relation

$$(1) \qquad \frac{1}{T_{2\,\text{obs}}} = \frac{1}{T_{2\,\text{libre}}} + \alpha\left(\frac{1}{T_{2\,\text{lié}}} - \frac{1}{T_{2\,\text{libre}}}\right),$$

où $T_{2\,obs}$, $T_{2\,lié}$ et $T_{2\,libre}$ représentent respectivement les temps de relaxation observé, et ceux de la forme liée et de la forme libre du coordinat. A l'équilibre on peut écrire :

$$L+P \underset{K_D}{\overset{K_A}{\rightleftharpoons}} \text{complexe LP},$$

d'où

$$K_D = \frac{L(1-\alpha)(nP-L\alpha)}{\alpha L},$$

avec L, concentration en L-isoleucine; P, concentration en protéine affine; *n*, nombre de sites de fixation.

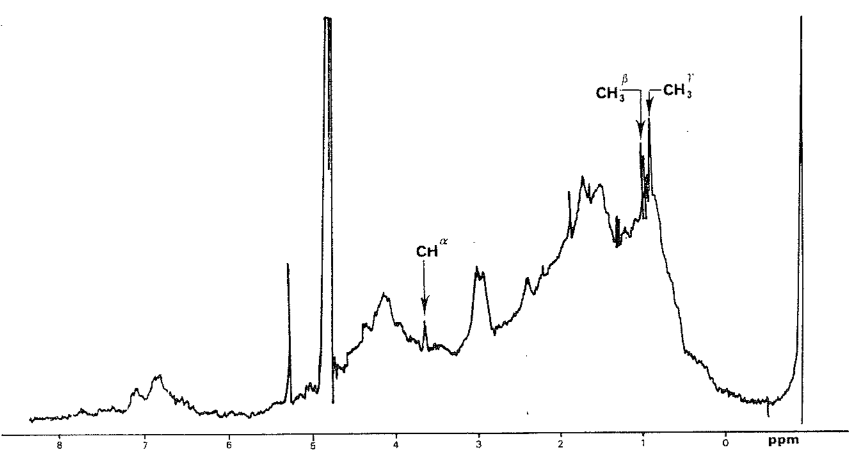


Fig. 2. — Spectre RMN 250 MHz du complexe formé entre l'isoleucine et sa protéine périplasmique affine (*Escherichia coli*) dans D_2O; largeur de balayage 3 100 Hz. Le pic de l'eau est irradié (20 dB) pendant le temps d'attente.

Les valeurs de K_D et de *n* ont été obtenues par certains d'entre nous ([7]) et sont en bon accord avec les valeurs données par Anraku ([6]). Ces valeurs $K_D = 2.10^{-7}$ M et $n = 0,7$ sont portées dans l'équation (1) et permettent de calculer $1/T_{2\,lié}$:

$$\frac{1}{T_{2\,lié}} = \frac{1}{\alpha T_{2\,obs}} - \frac{1-\alpha}{\alpha T_{2\,libre}}.$$

Pour chaque proton la valeur du rapport $T_{2\,libre}/T_{2\,lié}$ renseigne alors sur sa participation à la liaison.

Les temps de relaxation T_2, des différents protons, sont déterminés en appliquant la relation :

$$\frac{1}{T_2} = \pi \Delta\nu,$$

où $\Delta\nu$ représente la largeur à mi-hauteur du pic correspondant. Les solutions sont réalisées dans du tampon phosphate à pH 7 dans D_2O.

II. Résultats obtenus. — Nous fournissons dans le tableau I les caractéristiques spectrales de la L-isoleucine. Nos résultats sont en accord avec les valeurs fournies par d'autres auteurs [(10), (13)].

Tableau I

Caractéristiques spectrales de la L-isoleucine

Proton	δ (a, b)	($1/T_{2\,libre}$) s^{-1}	J (a)	
α	914,2	3,6	$\alpha - \beta$	4,3
β	493,4	6,4	$\beta - \gamma_A$	4,7
γ_A	364,2	6,3	$\beta - \gamma_B$	9,2
γ_B	313,1	5,7	$\gamma_A - \gamma_B$	13,8
CH_3^β	249,8	4,4	$\beta - CH_3^\beta$	6,8
CH_3^γ	231,6	5,0	$\gamma_A - CH_3^\gamma$ et $\gamma_B - CH_3^\gamma$	7,4

(a) à ± 0,3 Hz; (b) en hertz par rapport au DSS (diméthyl silapentane sulfonate de sodium).

Dans le tableau II les valeurs des différentes concentrations en protéine et L-isoleucine sont rassemblées, ainsi que la valeur correspondante de α.

Tableau II

Valeurs de la fraction liée α en fonction des concentrations relatives en L-isoleucine et protéine

Protéine	$2,64.10^{-5}$ M	$5,28.10^{-5}$ M	$5,28.10^{-5}$ M
L-Isoleucine	9.10^{-5} M	12.10^{-5} M	9.10^{-5} M
α (%)	20,48	30,72	40,91

Enfin dans le tableau III, nous avons fait figurer les valeurs de $1/T_{2\,obs}$, $1/T_{2\,lié}$ mesurés et calculés pour chaque proton de la L-isoleucine. Nous fournissons également les valeurs moyennes des $1/T_{2\,lié}$ ainsi que les valeurs des rapports $T_{2\,libre}/T_{2\,lié}$ obtenues pour chacun des protons.

Tableau III

Valeurs des rapports $T_{2\,libre}/T_{2\,lié}$ pour chacun des protons de la L-isoleucine

	($1/T_{2\,obs}$) s^{-1}			($1/T_{2\,lié}$) s^{-1}				
	α (%)			α (%)				
Proton	20,48	30,72	40,91	20,48	30,72	40,91	($1/T_{2\,lié}$) s^{-1} moyen (*)	$T_{2\,libre}/T_{2\,lié}$
α	7,9	9,1	11,8	24,6	21,5	23,6	23,2	6,5
β	–	–	–	–	–	–	–	–
γ	–	–	–	–	–	–	–	–
CH_3^β	5,7	7,0	7,8	10,7	12,9	12,7	12,1	2,5
CH_3^γ	6,3	7,8	8,5	11,3	14,1	13,5	13,0	2,6

(*) Erreur relative moyenne 10 %.

Il est à noter que nous n'avons pu évaluer ces rapports pour les protons β et γ car leurs signaux ne sont plus observables en présence de la protéine comme le montre la figure 2.

Enfin, il convient de remarquer que les valeurs portées dans le tableau III montrent que pour une même concentration en protéine la largeur des signaux diminue quand la concentration en L-isoleucine augmente. Ceci prouve donc que les effets enregistrés ne sont pas dus à des effets non spécifiques mais bien à une interaction de la petite molécule avec la protéine.

DISCUSSION. — L'examen du tableau III montre que le proton porté par le carbone α (*fig.* 1) est le plus perturbé par l'interaction. En effet, la valeur du rapport $T_{2\,\text{libre}}/T_{2\,\text{lié}}$ est dans ce cas égale à 6,5 alors que pour les protons des groupements méthyle en β et γ elle est seulement de l'ordre de 2,5. Ces différences semblent donc prouver que le proton en α est le plus proche du site de liaison de la protéine alors que les deux groupements méthyle paraissent vraisemblablement plus éloignés et donc moins impliqués dans la liaison. Ce résultat est en bon accord avec le fait que cette protéine affine n'est pas spécifique de l'isoleucine mais lie également la leucine et la valine, ces acides aminés ne différant entre eux que par la position des groupements méthyle ou la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

(*) Séance du 16 mai 1977.

(1) J. R. PIPERNO et D. L. OXENDER, *J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 5732.
(2) Y. ANRAKU, *J. Biol. Chem.*, 242, 1967, p. 763.
(3) Y. ANRAKU, *J. Biol. Chem.*, 243, 1968, p. 3116.
(4) W. R. PENROSE, G. E. NICHOALDS, J. R. PIPERNO et D. L. OXENDER, *J. Biol. Chem.*, 243, 1968, p. 5921.
(5) K. BERMAN et P. D. BOYER, *Biochemistry*, 11, 1972, p. 4650.
(6) H. AMANUMA, J. ITOH, Y. ANRAKU, *J. Biochem.*, 79, 1976, p. 1167.
(7) C. GAUDIN, B. MARTY, J. C. SARI et J. P. BELAICH (résultats à paraître).
(8) Appareillage du Service interuniversitaire de RMN. Spectres enregistrés par Mlle Noailly.
(9) J. J. FISCHER et O. JARDETZKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3227.
(10) G. C. K. ROBERTS et O. JARDETZKY, *Advances in Protein Chemistry*, 24, 1970, p. 447, Academic Press.
(11) J. P. MONTI, M. SARRAZIN, C. BRIAND et A. CREVAT, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(12) F. LAMBERT, *Thèse Docteur Ingénieur*, 17 juin 1976, Université Paris-Sud.
(13) B. BAK, E. DAMBMANN, F. NICOLAISEN, E. PEDERSEN et N. BHACCA, *J. Mol. Spectrosc.*, 26, 1968, p. 78.

A.-M. C.-M., J.-P. M., A. C. :
Laboratoire Biophysique,
U.E.R. Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 4;

J.-C. S., C. G., J.-P. B. :
L.C.B. 7, *C.N.R.S.,*
chemin Joseph-Aiguier,
Marseille.

ÉLECTROCHIMIE. – *Propriétés électrochimiques des composés organiques insolubles en milieu aqueux : influence de la résistance et de la capacité différentielle de l'électrode poreuse graphite-pyranthrone.* Note (*) de **Sylvie Beaudoin**, **Roger Vallot** et **Liang Tsé Yu**, présentée par M. Georges Champetier.

Des électrodes poreuses constituées par un mélange de graphite et de pyranthrone pulvérulents permettent l'étude électrochimique de celle-ci dans l'eau.

La pyranthrone est un système rédox réversible dont le potentiel standard, égal à

$$(0{,}100 \pm 0{,}005)\ \text{V/ENH}$$

à pH 0,3 décroît de 60 mV par unité de pH entre pH 0,3 et 14. En assimilant l'électrode à un système électrochimique fermé, en supposant que la Loi de Nernst est toujours suivie et en tenant compte de la capacité différentielle et de la résistance de l'électrode, il est possible d'établir des équations qui permettent de décrire les courbes intensité-potentiel obtenues par voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel.

The electrochemical behaviour of pyranthrone in water can be evidenced by means of a graphite-pyranthrone powder electrode.

The standard potential of the reversible redox system pyranthrone / 8-16 *dihydroxypyranthene is* 0.100 V/NHE *at* pH 0.3. *It decreases by* 60 mV *per* pH *unit when the* pH *is increasing.*

If we assume that the graphite-pyranthrone mixture is a closed electrochemical system and the charge transfer is nernstian and if we take into account the uncompensated cell resistance and the double layer-charging current, it is possible to establish equations which describe current-potential curves obtained in linear sweep voltammetry in the case of a simple charge-transfer or in the case of a disproportionation equilibrium.

Dans une précédente Note, nous avons montré que les propriétés électrochimiques du pérylène en solution aqueuse pouvaient être mises en évidence au moyen d'électrodes constituées à partir de mélange de graphite et de pérylène pulvérulents (1).

La première partie de cette Note sera consacrée à l'essentiel des résultats obtenus par une étude analogue sur des électrodes de pyranthrone.

Dans la seconde partie, nous donnerons les principaux éléments de l'analyse mathématique des courbes voltampérométriques relevées sur ces électrodes.

La réalisation de l'électrode et les conditions expérimentales sont identiques à celles choisies dans le cas du pérylène (1).

La figure 1 représente le voltampérogramme obtenu dans H_2SO_4 N pour une vitesse de balayage de 0,3 V/mn, sur une électrode constituée par 1,5 mg de pyranthrone et de 198,5 mg de graphite. Les deux pics sont reproductibles même lorsque le domaine de balayage atteint 1,25 V/ENH. Le couple pyranthrone/pyranthrone réduite constitue donc un système rédox réversible. Les potentiels ε_A, ε_B, le potentiel à courant nul $E_{AB} = (E_{ox}+E_{red})/2$ sont indépendants des paramètres physiques tels que vitesse de balayage, conductivité de l'électrolyte, concentration en pyranthrone ; c'est là un comportement identique à celui observé pour la 3-10 pérylène-quinone. Ces potentiels caractérisent le système rédox, ils serviront donc, comme pour celle-ci, à en décrire le comportement.

De même, les quantités d'électricité Q_A, Q_B définies par les surfaces comprises entre les pics et le courant résiduel sont – à la précision des mesures près ($\pm$ 3 %) – indépendantes de ces paramètres physiques, exception faite de la concentration. Pour les valeurs les plus faibles de celle-ci Q_A et Q_B sont proches de deux équivalents par mole de pyranthrone. Pour les valeurs les plus élevées elles sont voisines de 0,2. En outre, Q_A est toujours égal à Q_B.

Enfin, le courant résiduel est proportionnel à la vitesse de balayage.

Les potentiels ε_A, ε_B et E_{AB} diminuent de 60 mV lorsque le pH augmente d'une unité. A pH 0,3 on relève respectivement 150, 50 et 100 mV/ENH pour ε_A, ε_B et E_{AB}, l'écart entre ces potentiels se conserve sur tout le domaine de pH. Si on admet que le potentiel

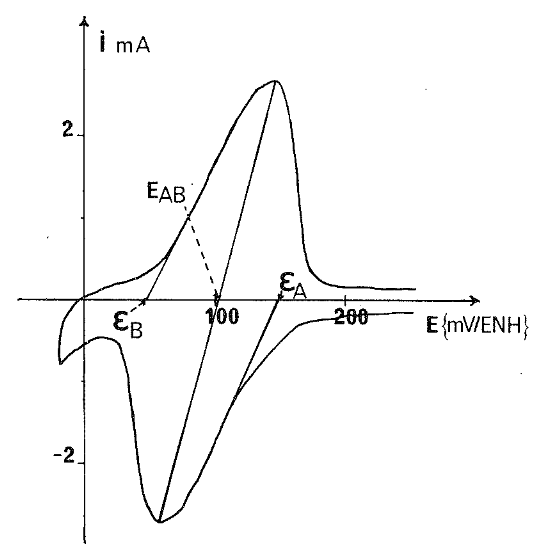


Fig. 1. — Voltampérogramme relevé sur une électrode de pyranthrone (conditions imposées, *voir* texte)

à courant nul E_{AB} est assimilable au potentiel standard du système, on peut conclure que la réaction rédox fait intervenir un proton par électron échangé.

Entre pH 0 et 14, on aurait la réaction globale :

$$\{O\} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons \{R\} \qquad \{1\}$$

La partie active de l'électrode, formée du mélange graphite-pyranthrone imprégné d'électrolyte, constitue en fait un système électrochimique fermé dans lequel l'espèce électroactive ne diffuse pas ainsi que les espèces présentes dans l'électrolyte extérieur au mélange.

On suppose l'équilibre (1) suffisamment rapide et satisfaisant à la loi de Nernst.

Dans ces conditions, la variation du courant i en fonction du potentiel électrique U appliqué, pour le cas d'un dispositif schématisé sur la figure 2, est donnée par l'équation

$$\text{(I)} \qquad i=\left(1-r\frac{di}{dU}\right)\left(CV_0+Q_0V_0\frac{n.\alpha}{RT}\,\frac{\exp(n.\alpha/RT)[U-E_0-r.i]}{(1+\exp(n.\alpha/RT)[U-E_0-r.i])^2}\right),$$

où $Q_0 = Q_A = Q_B$ représente la capacité rédox, exprimée en coulombs, de l'électrode; V_0, la vitesse de balayage en volts par seconde, n, le nombre d'électrons échangés au

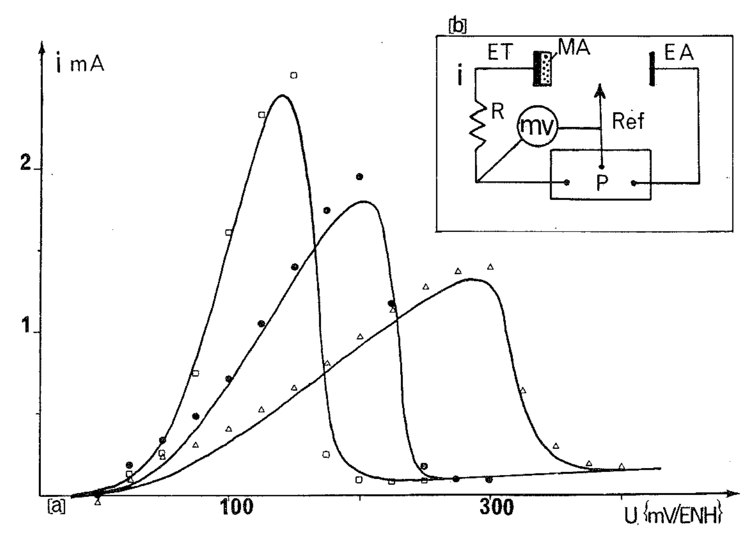


Fig. 2. — (*a*) Influence de la résistance du circuit et de la résistance de l'électrode sur les voltampérogrammes : courbes calculées et points correspondants à la courbe réelle où *r*, 9 Ω □ □ ; *r*, 39 Ω ● ●; 109 Ω △ △. (*b*) Schéma du dispositif électrique: P, potentiostat; E_A, électrode auxiliaire; R_{ef}, électrode de référence; E_T, électrode de travail; M_A, mélange actif; m_v, millivolmètre; R, résistance du circuit.

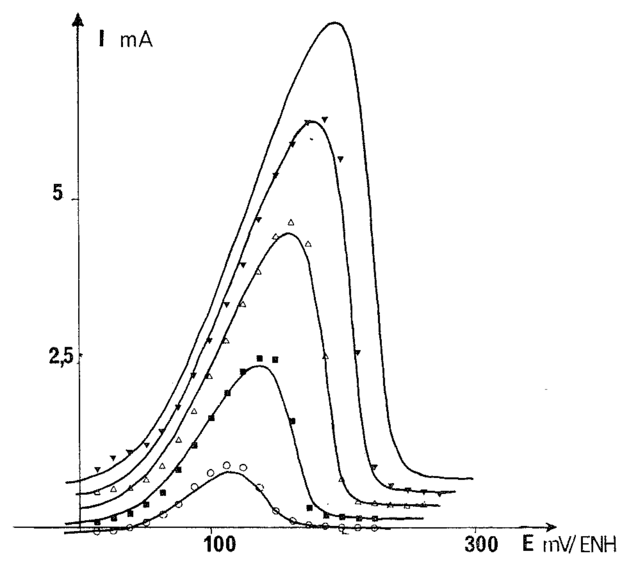


Fig. 3. — Influence de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes : courbes calculées pour *v*, 100, 300, 600, 900 et 1 200 mV/mn points des courbes réelles ○, 100 mV/mn; ■, 300 mV/mn; △, 600 mV/mn; ▼, 900 mV/mn.

cours de la réaction rédox; α, un nombre compris entre 0 et 1; *r*, la résistance globale; $E_0 = (E_B + E_A)/2$, le potentiel normal du système; C, la capacité différentielle de l'électrode.

Si C = 0, on retrouve le même type d'équation que celle obtenue dans le cas de l'électrochimie des composés adsorbés [2].

De plus, si $r = 0$, on retrouve une équation du type de celle établie en électrochimie en couche mince ([3]) ou des composés adsorbés ([4]). Ce résultat est parfaitement normal puisque l'électrode a été assimilée à un système fermé, sans diffusion d'espèces électro-actives venues de la solution.

L'équation (I) a été intégrée numériquement par une approximation d'ordre 4 de Runge-Kutta au moyen de calculatrices « Hewlett Packard HP 9810 A ».

L'influence de la résistance est représentée sur la figure 2 et celle de la vitesse de balayage sur la figure 3. Nous avons pris pour le premier cas les valeurs expérimentales suivantes :

$$V_0 = 0{,}3\,V.mn^{-1}; \qquad CV_0 = 0{,}08; \qquad n = 2; \qquad \alpha = 0{,}7,$$

$Q_0 = 0{,}0395$ Cb et, pour le second cas

$$r = 9\,\Omega; \qquad CV_0 = 0{,}08; \qquad n = 2; \qquad \alpha = 0{,}7; \qquad Q_0 = 0{,}0395\,\text{Cb}.$$

Dans les deux cas, $E_0 = 0 = (E_{ox} + E_{red})/2$.

Nous constatons une très bonne concordance. Les différences observées peuvent être attribuées au fait que nous avons imposé à r une valeur constante au cours de la réaction. En ce qui concerne la valeur fractionnaire de $(\alpha.\,n)$, dans l'état actuel des données disponibles, il n'est pas possible de trancher en faveur de l'une des deux hypothèses ci-après.

1° α représente un coefficient dû au fait que la réaction n'est pas réellement rapide et qu'à chaque instant le système n'est pas exactement en équilibre;

2° l'oxydo-réduction de la pyranthrone se fait par l'intermédiaire d'une étape semi-quinonique S

$$R \rightleftarrows S + H^+ + e^- \quad (^2),$$
$$S \rightleftarrows O + H^+ + e^- \quad (^3),$$

avec

$$2S \rightleftarrows R + O \quad (^4), \qquad K = \frac{(S)^2}{(R)(O)}.$$

Dans cette hypothèse, l'équation de la courbe obtenue est d'un type analogue à celle formulée par Plichon et Laviron ([5]) mais modifiée par la résistance et la capacité différentielle de l'électrode

$$\text{(II)} \qquad i = \left(1 - r\frac{di}{dU}\right)\left[CV_0 + \frac{F\,Q_0\,V_0}{RT}\;\frac{2 + k^{1/2}(\mathscr{E}^{-1/2} + \mathscr{E}^{+1/2})}{(\mathscr{E}^{-1/2} + \mathscr{E}^{+1/2} + k^{1/2})^2}\right]$$

avec

$$k = \frac{K}{4},$$

$$\mathscr{E} = \exp\left(\frac{2F}{RT}(U - r.i - E_0)\right).$$

Si $K = 0$ on retrouve (I) pour $n = 2$.

(*) Séance du 23 mai 1977.

([1]) R. Vallot et L.T.Yu, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 759.
([2]) N. R. de Tacconi, A. J. Calendra et A. J. Arvia, *Electrochem. Acta*, 18, 1973, p. 571.
([3]) F. C. Anson et A. T. Hubbard, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 58.
([4]) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 17-37.
([5]) V. Plichon et E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 71, 1976, p. 143.

Laboratoire d'Energétique
Électrochimique et biologique,
E.R.A. C.N.R.S. n° 469,
Université Paris - Val-de-Marne,
94010 *Créteil Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE ORGANIQUE. — *Interactions intramoléculaires* (1). *Étude de dichloro-*7.7 *bicyclo*-[4.1.0] *heptanes substitués : synthèses et identifications de diastéréoisoméres*; *étude structurale.* Note (*) de **Louis Pizzala, Jean-Pierre Aycard** et **Hubert Bodot**, transmise par M. Max Mousseron.

Les dérivés cyano-4 (D_4-2.2.5.5) *cis* (**1**) et *trans* (**2**), diméthyl-1,6 cyano-4 *trans* (**3**), diméthyl-1,6 dicyano-3 *t*, 4 *c* (**4**) et -3 *t*, 4 *t*, (**6**), diméthyl-1,6 diméthoxycarbonyl-3 *t*, 4 *c* (**5**), ont été préparés par addition du dichlorocarbène aux cyclohexènes correspondants. Les mises en équilibre **1** ⇌ **2** (80 % de **2**) et **4** ⇌ **6** (100 % de **6**) sont observées dès la synthèse (transfert de phase). L'identification des diastéréoisomères est réalisée à partir des paramètres RMN, les déplacements chimiques étant calculés par une méthode d'addition d'incréments. Pour **2**, le conformère à cyano axial est le plus stable. Les constantes de couplage vicinales de **1** et **2** mettent en évidence de fortes distorsions de la demi-chaise du cycle à six chaînons.

The following derivatives of the title compound: cis (**1**) *and* trans (**2**) 4-cyano-2,2,5,5-d_4, 1,6-*dimethyl*-3 *t*, 4 *c* (**4**) *and* -3 *t*, 4 *t* (**6**) *dicyano*, 1,6-*dimethyl*-3 *t*, 4 *c* (**5**) *dimethoxycarbonyl have been prepared by addition of dichlorocarbene to the corresponding cyclohexenes. The equilibrium conditions for* **1**⇌**2** (80 % *of* **2**) *and* **4**⇌**6** (100 % *of* **6**) *are performed during the synthesis* (*by phase transfer*). *The identification of diastereoisomers is achieved by NMR, and a method using additive increments allows the chemical shifts to be predicted. The more stable conformer of* **2** *has an axial cyano group. The coupling constants of* **4** *and* **5** *outline strong distortions of the half-chair six membered ring.*

INTRODUCTION. — Dans plusieurs publications récentes, nous avons fait progresser les connaissances structurales dans le domaine des substrats adoptant *a priori* une conformation demi-chaise : cyclohexènes (2), norcaranes (3), époxy-1.2 cyclohexanes (1.4). Notre intérêt étant orienté tout particulièrement vers les structures contraintes, il est intéressant d'examiner l'évolution des structures en passant du bicyclo [4.1.0] heptane à son dérivé dichloré en 7.

TABLEAU I

Conformères des composés étudiés.

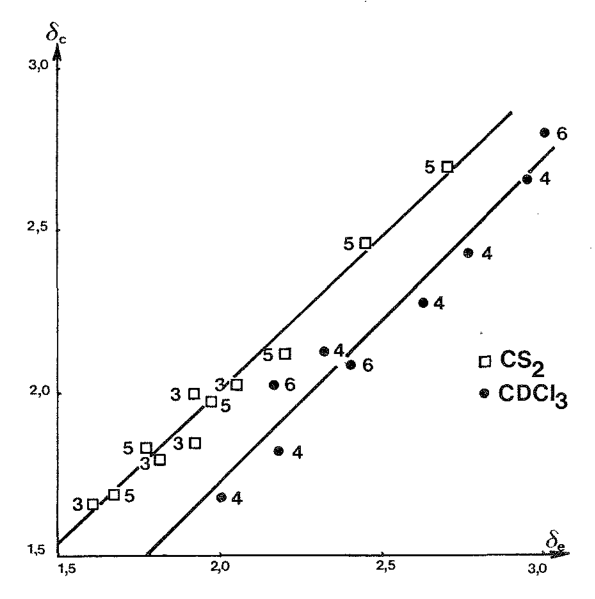
Cl Cl 3c 5c R R 2c 5t 4c 3t 2t 4t A ⇌ Cl Cl 4c 5c R R 2c 5t 4t 3c 2t 3t B

Composés	R	3 *c*	3 *t*	4 *c*	4 *t*	Conformère majoritaire
1 (D_4—2.2.5.5)....	H	C≡N	H	H	H	B
2 (D_4—2.2.5.5)....	H	H	C≡N	H	H	B
3................	CH_3	H	C≡N	H	H	B
4................	CH_3	H	C≡N	C≡N	H	A
5................	CH_3	H	CO_2CH_3	CO_2CH_3	H	A
6................	CH_3	H	C≡N	H	C≡N	A = B

SYNTHÈSES. — Les composés **1**, **2**, **3** et **4** (tableau I) ont été obtenus par addition du dichlorocarbène, lui même formé *in situ* dans des conditions de transfert de phase (5), sur le cyano-4 cyclohexène (D_4-3.3.6.6) (formation d'un mélange 1 : 4 des isomères **1** et **2**), sur le diméthyl-1.2 cyano-4 cyclohexène (formation de **3** et de son isomère, **3** étant

séparé par cristallisation, F = 74°C) et sur le diméthyl-1.2 dicyano-4.5 cyclohexène *trans* (formation exclusive de **6**, F = 169°C). Les identifications sont assurées par l'étude des spectres RMN (*cf.* paragraphe suivant) et celle des spectres infrarouges ($\nu_{C\equiv N} \simeq 2\,220\ cm^{-1}$; $\nu_{C-Cl} - 850\ cm^{-1}$; ν (cycle C_3) – 1 000 cm^{-1}).

L'isomérisation observée lors de la synthèse de **6** où les deux groupements cyano sont *cis* ne s'explique pas par l'isomérisation préalable du diméthyl-1.2 dicyano-3.4 cyclohexène *trans* qui donne un mélange à peu près équimoléculaire d'isomères *cis* et *trans* dans des conditions analogues (soude à 50 %/C Cl_4/BTACl). Par contre, dans ces conditions



Graphe de corrélation entre les déplacements chimiques calculés et expérimentaux sur lequel est fondée l'attribution des structures des composés **4** et **5**.

expérimentales, le composé **4** (groupements cyano en *trans*) se transforme entièrement en son isomère **6**. Compte tenu de ce résultat, nous pouvons conclure que le mélange des isomères **1** et **2** correspond à leur état d'équilibre.

Les composés **4** (F 143°C) et **5** (F 82°C) ont été obtenus par addition du dichlorocarbène, lui même obtenu par la méthode de Seyferth ([6]) qui évite les isomérisations observées ci-dessus.

IDENTIFICATION PAR RMN. — Pour l'isomère **2**, l'identification est sans ambiguïté, puisque seul il peut adopter aisément une conformation à CN axial [J (3 *c* 4 *t*) = 7,3 Hz].

Le composé **3** a été identifié par B. A. Arbuzov et coll. ([7]).

L'attribution proposée dans le tableau II pour les composés **4** et **5** résulte d'une prévision des déplacements chimiques analogue à celle décrite dans les travaux antérieurs [([1]) et ([3])] et fondée sur l'hypothèse de l'additivité d'incréments de déplacements chimiques pour un cycle dépouillé de tout substituant [δ_0 de la référence ([3])]. Certains des incréments utilisés sont ceux de la référence 3, les autres ont été évalués, pour des composés étudiés

dans CS_2, à partir des déplacements chimiques des méthyl-2 cyanocyclohexanes [influence de C≡N; ([8])] et de façon à rendre le meilleur compte (cf. *fig.* 1) des déplacements chimiques des composés **3** et **5** (influence du dichlorocyclopropane). Ces incréments sont, respectivement dans chaque parenthèse, relatifs à l'influence de CCl_2, à l'influence d'un groupement C≡N situé dans les positions 3 *t* et 4 *t*, et pour une conformation de type A (tableau I):

2 *c*(+0,10; +0,33; +0,06); 2 *t*(+0,38; +0,22; +0,34);

3 *c*(+0,23; +1,03; +0,25); 4 *t*(0,00; +0,22; –);

5 *c*(+0,02; – ; +0,25); 5 *t*(+0,24; – ; +0,23).

Pour les composés **4** et **6** (insolubles dans CS_2), la confrontation entre les déplacements chimiques calculés et les valeurs expérimentales est satisfaisante (cf. *fig.* 1), compte tenu d'un effet de solvant ($CS_2 \rightarrow CDCl_3$) moyen de $\Delta\delta = +0,25$ comparable à celui observé ($\Delta\delta = 0,14$) pour **5**. Si pour **4** il est adopté l'identification inverse (permutations 2/5 et 3/4), il apparaît un net désaccord.

TABLEAU II

Paramètres RMN [δ (10^{-6}), J (Hz)] *spectres à* 100 (**1**,**2**) *et* 250 MHz (**3**,**4**,**5** et **6**)

	1	**2**	**3**	**4**	**5**		**6**
Solvant	$CDCl_3$	$CDCl_3$	CS_2	$CDCl_3$	$CDCl_3$	CS_2	$CDCl_3$
δ 2 *c*	–	–	(1,92)	2,62	2,36	2,20	2,16
δ 2 *t*	–	–	(2,05)	2,00	1,77	1,67	2,40
δ 3 *c*	–	2,62	2,59 (**)	2,95	2,88	2,71	3,0
δ 3 *t*	2,20 (*)	–	–	–	–	–	–
δ 4 *c*	1,65	1,61	–	–	–	–	3,0
δ 4 *t*	1,80	1,55	–	2,77	2,58	2,45	–
δ 5 *c*	–	–	(1,92)	2,18	1,93	1,77	–
δ 5 *t*	–	–	(1,81)	2,32	2,09	1,97	–
J 2 *c* 2 *t*	–	–	–	−15,2	−15,0	−14,9	–
J 2 *c* 3 *c*	–	–	–	6,4	7,2	7,2	–
J 2 *t* 3 *c*	–	–	–	10,6	10,0	9,3	–
J 3 *c* 4 *c*	–	3,3	–	–	–	–	–
J 3 *c* 4 *t*	–	7,3	–	10,6	11,2	10,6	–
J 4 *c* 4 *t*	–	−13,4	–	–	–	–	–
J 4 *t* 5 *c*	–	–	–	12,3	13,2	13,2	–
J 4 *t* 5 *t*	–	–	–	5,0	4,6	4,8	–
J 5 *c* 5 *t*	–	–	–	−15,0	−15,5	−14,8	–

(*) J (3 *t* 4 *c*) + J (3 *t* 4 *t*) = 15,8 Hz; (**) $\sum J = 19,4$ Hz.

ÉTUDE STRUCTURALE. — Pour le composé **2**, l'équilibre conformationnel est évalué à partir de la constante de couplage ^3J (3 *c* 4 *t*) = 7,3 Hz et des constantes spécifiques des conformères ([1]) : $\Delta G^0 = G^0_B - G^0_A = -0,2$ kcal.mole^{-1}. La plus grande stabilité du conformère B à cyano axial s'explique par l'interaction électrostatique de ce groupement avec les chlores.

Pour les composés **4** et **5**, seule l'hypothèse d'un blocage conformationnel est raisonnable; les valeurs des constantes de couplage ^{3}J entre protons *trans* (2 *t* 3 *c*; 3 *c* 4 *t*; 4 *t* 5 *c*) sont compatibles avec une structure demi-chaise du cycle, mais la dispersion des valeurs met en évidence une forte distorsion qui n'apparaissait pas dans les norcaranes ([3]) et époxydes ([1]) homologues. Par rapport à ces composés, nous observons également un renversement de l'inégalité ^{3}J (2 *c* 3 *c*) < ^{3}J (4 *t* 5 *t*). Toutes ces informations concourent à prévoir des variations d'angles dièdres (par référence à la conformation A) = $\Delta\varphi_{23} < 0$; $\Delta\varphi_{34} > 0$; $\Delta\varphi_{45} > 0$; les deux premières variations conduisent à un éloignement de l'hydrogène 3 *c* axial et du chlore 7 *c*.

Soulignons enfin que la mise en équilibre **4** ⇄ **6**, au profit quasi-exclusif de ce dernier, ne peut pas être expliquée simplement dans l'état actuel de nos connaissances; une étude cristallographique est en cours.

(*) Séance du 23 mai 1977.

([1]) Partie XXVIII et partie XXIX : L. Pizzala, J. P. Aycard et H. Bodot, *J. Mol. Struct.* (sous presse).
([2]) J. P. Aycard et H. Bodot, *Org. Magn. Resonance*, 7, 1975, p. 226.
([3]) L. Pizzala, A. Fruchier et H. Bodot, *Org. Magn. Resonance* (sous presse).
([4]) L. Pizzala, J. P. Aycard et H. Bodot, *J. Org. Chem.* soumis pour publication.
([5]) M. Makosza et M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4659.
([6]) D. Seyferth et J. Burtlitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1960, p. 1757.
([7]) B. A. Arbuzov, S. G. Vul'fson, L. A. Monetina et A. N. Vereschchagin, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, Ser. Khim., 12, 1973, p. 2709.
([8]) J. P. Aycard et H. Bodot, *Org. Magn. Resonance*, 7, 1975, p. 35. .

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université de Provence,
Centre Saint-Jérôme,
avenue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE DE COORDINATION. – *Étude des interactions des ions magnésium* (II) *et calcium* (II) *avec l'acide pyrocatécholdisulfonique*-3.5. Note (*) de **Monique Cromer-Morin** et **Jean-Pierre Scharff**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation des complexes du magnésium (II) et du calcium (II) avec l'acide pyrocatécholdisulfonique-3.5 (H_4A), est étudiée par une méthode protométrique à 25°C et à force ionique 0,5 M ($NaNO_3$). Les constantes de stabilité ionique. $\beta_{pqr} = [M_pH_qA_r]/m^ph^qa^r$ des différentes espèces complexes Mg (HA), MgA, MgA_2 et Ca (HA), CaA sont affinées par une méthode des moindres carrés. L'espèce MgA_2 est signalée ici pour la première fois. Les résultats suivants sont obtenus : log β_{111} = 13,44; log β_{101} = 5,98; log β_{102} = 10,38 pour les complexes du magnésium (II) et log β_{111} = 13,68; log β_{101} = 5,35 pour les complexes du calcium (II).

Complex formation between magnesium (II) *and calcium* (II) *ions and* 3,5-*pyrocatecholdisulfonic acid* (H_4A) *has been studied by a pHmetric method at 25°C and at ionic strength* 0,5 M ($NaNO_3$). *The stability constants* $\beta_{pqr} = (M_pH_qA_r]/m^ph^qa^r$ *of the species* MgHA, MgA, MgA_2 *and* CaHA, CaA *are computed and refined using a least square method. The species* MgA_2 *is described for the first time. The results are:* log β_{111} = 13,44; log β_{101} = 5,98; log β_{102} = 10,38 *for magnesium* (II) *complexes and* log β_{111} = 13,68; log β_{101} = 5,35 *for calcium* (II) *complexes.*

Parmi les cations métalliques indispensables aux organismes vivants, le magnésium (II) et le calcium (II) sont d'une importance fondamentale. Ils interviennent en effet dans de nombreuses fonctions physiologiques telles que la conduction nerveuse, la contraction musculaire et leur rôle est multiple dans tout le métabolisme cellulaire [(1), (2)]. En ce qui concerne la transmission de l'influx nerveux, il a été montré que des catécholamines, (notamment la norépinéphrine), localisées dans les neurones, étaient libérées lors de la stimulation des fibres nerveuses. Un mécanisme d'action faisant intervenir la formation d'un chélate mixte des ions Mg (II) avec l'adénosine triphosphate (ATP) et la catécholamine (3) a été proposé dès 1965 par Maas et Colburn [(4), (5)].

Nous envisageons ici la complexation des ions Mg (II) et Ca (II) par un coordinat ortho-diphénolique : l'acide pyrocatécholdisulfonique-3.5 simulant la structure terminale de type « pyrocatéchol » d'amines telles que l'épinéphrine, la norépinéphrine, la dopamine. Rajan, Davis et Colburn (6) ont également étudié, en raison de cette analogie, le chélate mixte Cu (II)-ATP-acide pyrocatécholdisulfonique-3.5.

Mis à part les résultats non publiés de Schwarzenbach et Willi (7), il n'existe pas, à notre connaissance, de déterminations concernant les systèmes complexes abordés dans cette étude.

Rappelons enfin que nous avons obtenu antérieurement les constantes de stabilité ionique des complexes formés par l'acide pyrocatécholdisulfonique-3.5 avec les ions fer (III) (8) et manganèse (II) (9).

Nous ne détaillerons pas le principe des déterminations protométriques déjà largement décrit (10). Toutes les mesures furent effectuées sous atmosphère d'azote, à la température de 25 ± 0,1°C, en milieu de force ionique 0,5 M maintenue constante par du nitrate de sodium « Merck p. a. ». Les réactifs utilisés étaient des produits « Merck p. a. » dans le cas du tiron (sel disodique de l'acide pyrocatécholdisulfonique-3.5 et « Merck Suprapur » pour les nitrates de magnésium et de calcium.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous avons neutralisé par la soude des solutions contenant du tiron (H_2A^{2-}); les ions Mg (II) ou Ca (II) avec différents rapports $R = C_A/C_M$ (concentrations totales des réactifs A et M), et une concentration appropriée d'acide nitrique :

— système Mg (II)-tiron :

$$R = 2 : C_A = 2{,}000.10^{-2}; \quad C_M = 9{,}950.10^{-3}\ M/l,$$

$$R = 3 : C_A = 1{,}800.10^{-2}; \quad C_M = 5{,}970.10^{-3}\ M/l,$$

$$R = 4 : C_A = 2{,}000.10^{-2}; \quad C_M = 4{,}950.10^{-3}\ M/l;$$

— système Ca (II)-tiron :

$$R = 2 : C_A = 1{,}000.10^{-2}; \quad C_M = 4{,}930.10^{-3}\ M/l,$$

$$R = 3 : C_A = 1{,}500.10^{-2}; \quad C_M = 4{,}930.10^{-3}\ M/l,$$

$$R = 4 : C_A = 2{,}000.10^{-2}; \quad C_M = 4{,}890.10^{-3}\ M/l.$$

Pour les différents rapports examinés, nous avons calculé le nombre moyen de coordinats fixés par atome métallique ($\bar{r}$) et la concentration en coordinat libre (a). Les constantes de dissociation protonique du tiron ont déjà été déterminées pour les mêmes conditions expérimentales ([8]) : $pK_1^H = 11{,}85 \pm 0{,}05$; $pK_2^H = 7{,}29 \pm 0{,}04$.

Les données $\bar{r} = f(-\log a)$ correspondant aux différents rapports étudiés, conduisent à des courbes de formation non confondues, notamment pour de faibles valeurs de $\bar{r}$, ce qui suggère l'hypothèse de la présence d'espèces protonées en accord avec les résultats de Schwarzenbach et Willi ([7]). La figure 1 montre à titre d'exemple les courbes de formation obtenues dans le cas du système Mg (II)-tiron. Cependant ces courbes de formation tendent vers $\bar{r} = 1$ dans le cas de Ca (II) et vers $\bar{r} = 2$ dans le cas de Mg (II) ce qui permet d'envisager dans ce cas la formation de deux complexes successifs MgA et MgA_2, cette dernière espèce n'ayant jamais été signalée.

Afin d'affiner les constantes β_{pqr} relatives à la formation des divers complexes $M_p\,H_q\,A_r$ et définies par $\beta_{pqr} = [M_p\,H_q\,A_r]/m_p\,h_q\,a_r$, où m, h, a sont les concentrations libres des constituants M, H et A, nous avons utilisé les données $\bar{q} = f(-\log h)$ ($\bar{q}$ représentant le nombre moyen de protons fixés par mole de coordinat).

Les données expérimentales conduisent aux courbes $\bar{q}_{exp} = f(-\log h)$ et d'autre part, grâce à notre programme de calcul ([11]), il est possible de calculer la valeur de $\bar{q}_{calc}$ pour chaque point expérimental, moyennant l'introduction de valeurs approchées des constantes de stabilité des diverses espèces formées. Nous avons utilisé comme valeurs approchées les constantes indiquées par Schwarzenbach et Willi pour les complexes du type MHA et MA :

— système Mg (II)-tiron :

$$\log K_{MA} = 6{,}86; \quad \log K_{MHA} = 1{,}98 \quad (M + HA \rightleftarrows M(HA));$$

— système Ca (II)-tiron :

$$\log K_{MA} = 5{,}80; \quad \log K_{MHA} = 2{,}18.$$

Pour l'espèce MgA_2, nous avons utilisé la valeur approximative de $-\log a$ pour $\bar{r} = 1{,}5$ obtenue à partir de la courbe de formation : $\log K_2 = [MgA_2]/[MgA]\,a \simeq 4{,}35$.

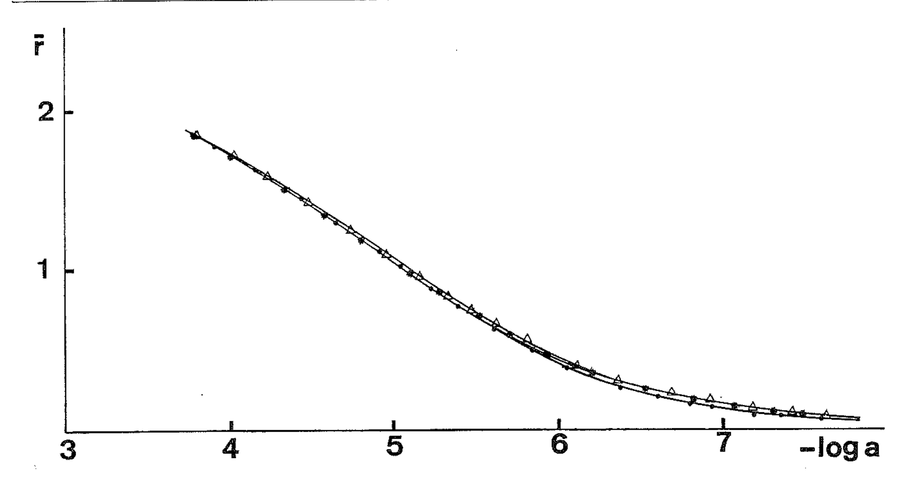


Fig. 1. — Courbe de formation du système Mg (II)-acide pyrocatécholdisulfonique-3.5. (●) R = C_A/C_M = 2; (*) R = 3; (△) R = 4.

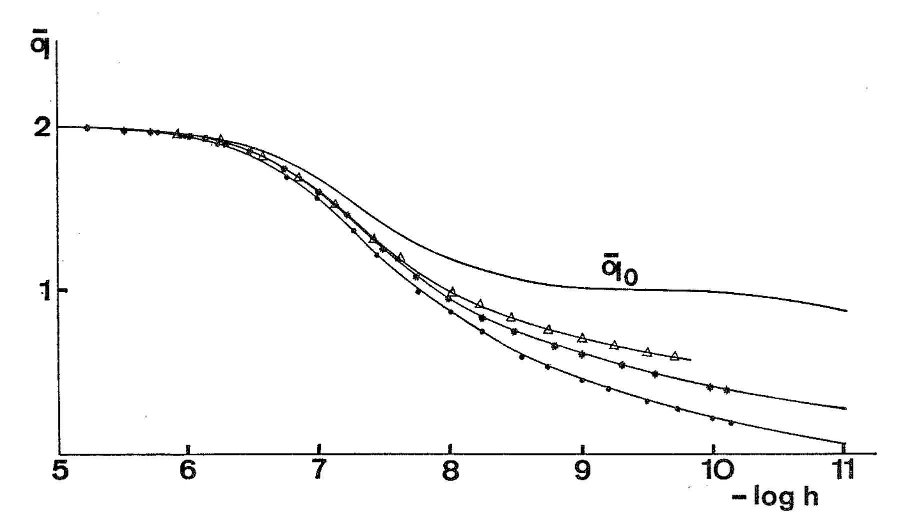


Fig. 2. — Courbes $\bar{q} = f(-\log h)$ du système Mg (II)-acide pyrocatécholdisulfonique-3.5. (—) courbes expérimentales; (●) R = 2; (*) R = 3; (△) R = 4 (points recalculés à l'aide des constantes affinées). $\bar{q}_0$, courbe de formation du coordinat seul.

L'affinement de chaque constante a été effectué dans le domaine de pH approprié, par la méthode du « pit-mapping » ([12]) qui consiste à rechercher la valeur de la constante β_{pqr} qui minimise la somme $U = \sum (\bar{q}_{exp} - \bar{q}_{calc})^2$.

Dans le cas du système Mg (II)-tiron, nous avons détecté la formation de trois complexes MgHA, MgA et MgA_2 dont les constantes de stabilité ont les valeurs : $\log \beta_{111} = 13{,}44$ (0,02); $\log \beta_{101} = 5{,}98$ (0,02); $\log \beta_{102} = 10{,}38$ (0,02). Pour 205 couples de données expérimentales et pour des pH compris entre 4,70 et 10,15, U prend alors

la valeur $4{,}40.10^{-3}$. Les écarts-types sont de l'ordre de 0,02. On observe, sur la figure 2, une bonne concordance entre les valeurs de $\bar{q}_{exp}$ et les valeurs $\bar{q}_{calc}$ calculées à l'aide des constantes affinées, pour les trois rapports étudiés et dans un vaste domaine de pH.

En ce qui concerne le système Ca (II)-tiron, nous avons mis en évidence les deux espèces CaHA et CaA. L'affinement effectué sur 156 couples de données expérimentales conduit aux valeurs : $\log \beta_{111} = 13{,}68$ (0,02); $\log \beta_{101} = 5{,}35$ (0,02). Nous obtenons pour ces valeurs, $U = 4{,}44.10^{-3}$ dans un domaine de pH allant de 5,50 à 9,60.

En conclusion, nous avons pu déterminer et affiner les valeurs des constantes de stabilité ionique des espèces MgHA, MgA, MgA_2 et CaHA et CaA. Le complexe MgA_2 n'avait jamais été signalé et l'espèce correspondante avec le calcium (II) n'a pas été mise en évidence ce qui montre une fois encore la différence des propriétés complexantes de ces deux ions.

Nos valeurs sont toutes largement inférieures à celles obtenues par Schwarzenbach et Willi (20°C, 0,1 KCl); la comparaison est facilitée si l'on remarque que $\log K_{MA}$ correspond à $\log \beta_{101}$ et que $\log K_{MHA} = \log \beta_{111} + \log K_1^H$ soit avec nos valeurs $\log K_{MgHA} = 1{,}59$ et $\log K_{CaHA} = 1{,}83$.

Comme on peut le prévoir en considérant les rayons ioniques de Mg (II) (0,65 Å) et de Ca (II) (0,99 Å), le complexe MgA possède une stabilité supérieure à celle de CaA. Par contre il est curieux de constater que le complexe MgHA a une stabilité inférieure à celle de CaHA. Ce résultat a déjà été observé notamment dans le cas des complexes de Mg (II) et Ca (II) avec l'acide citrique ([13]) où le même ordre de stabilité a été démontré aussi bien pour les complexes non protonés que pour les complexes protonés. Cette observation suggère que des paires d'ions avec complexation du type sphère externe peuvent être formées puisque le rayon de l'ion hydraté peut augmenter lorsque le rayon ionique décroît ([14]) comme le montrent de nombreux faits expérimentaux dans le cas des ions alcalins et alcalino-terreux.

(*) Séance du 23 mai 1977.

([1]) F. L. BYGRAVE, *An Introduction to Bioinorganic Chemistry*, THOMAS, éd., Springfield, 1976, p. 171.
([2]) R. P. MARTIN et J. P. SCHARFF, *ibid.*, p. 141.
([3]) K. S. RAJAN, J. M. DAVIS, R. W. COLBURN et F. H. JARKE, *J. Neurochem.*, 19, 1972, p. 1099.
([4]) R. W. COLBURN et J. W. MASS, *Nature*, 208, 1965, p. 37.
([5]) J. W. MAAS et R. W. COLBURN, *Nature*, 208, 1965, p. 41.
([6]) K. S. RAJAN, J. M. DAVIS et R. W. COLBURN, *J. Neurochem.*, 22, 1974, p. 137.
([7]) L. G. SILLEN et A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal Ions Complexes*, The Chemical Society, London, 1964, 1971.
([8]) M. MORIN et J. P. SCHARFF, *Anal. Chim. Acta*, 60, 1972, p. 101.
([9]) R. GENIN et J. P. SCHARFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1307.
([10]) M. MORIN, M. R. PARIS et J. P. SCHARFF, *Anal. Chim. Acta*, 57, 1971, p. 123.
([11]) M. CROMER-MORIN, R. P. MARTIN et J. P. SCHARFF, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1339.
([12]) D. DYRSSEN, N. INGRI et L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 694.
([13]) J. L. MEYER, *Anal. Biochem.*, 62, 1974, p. 295.
([14]) G. H. NANCOLLAS, *Interactions in Electrolyte Solutions (Metal Complex and Ion-Pair Formation in Solution), Topics in Inorganic and General Chemistry*, Monograph 8, Elsevier, Amsterdam, 1966.

U.E.R. de Chimie-Biochimie,
Chaire de Chimie minérale I,
Université Claude-Bernard - Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparée de l'oxydation du nitrure et des borures de titane.* Note (*) de **Ali Tofighi**, **Albert Lebugle** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'oxydation du nitrure de titane aux températures inférieures à 600°C montre que ce composé réfractaire a un comportement à l'oxydation totalement différent de celui du monoborure de titane. Cette différence est liée à l'intervention d'une couche d'oxyde amorphe au cours de l'oxydation du monoborure et à l'absence de cette couche lorsqu'il s'agit du nitrure.

Oxidation study of titanium nitride at temperature below 600°C shows that this refractory compound has an oxidation behaviour strictly different from titanium monoboride. This difference is tied to the intervention of an amorphous oxide layer during the oxidation of monoboride and to the absence of this layer when the nitride is concerned.

Les borures, carbures et nitrures des métaux de transition de la colonne IV A de la classification périodique, sont des composés qui ont en commun un grand nombre de propriétés physiques, dont en particulier, les caractères réfractaire et métallique, et la dureté. Il paraît intéressant de savoir si cette analogie dans les propriétés physiques se

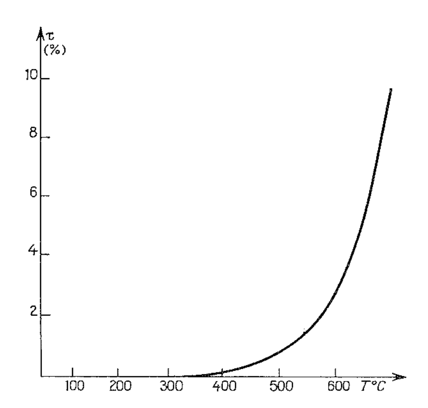


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique de l'oxydation du nitrure de titane en température croissante (montée linéaire 330°C/h), (τ : taux d'oxydation du nitrure).

retrouve au niveau des propriétés chimiques, et notamment du comportement à l'oxydation. Dans une Note précédente (1), nous avons montré que les différents borures de titane ont un comportement à l'oxydation très voisin.

Dans la présente Note, nous rapportons les résultats d'une étude de l'oxydation du nitrure de titane, et nous les comparons aux résultats qui ont été obtenus précédemment avec le monoborure de titane (1).

Les études ont été effectuées sur un échantillon pulvérulent de nitrure de titane, de structure cubique à faces centrées type NaCl (a = 4,24$_0$ Å), caractérisé par une granulométrie de 5 μ, et dont la composition est mentionnée dans le tableau. L'oxydation des échantillons a été limitée à des taux inférieurs à 10 % : nous avons montré que dans ces conditions, il est possible de négliger la variation de la surface des échantillons au cours de la réaction, dans l'expression des lois d'oxydation (2).

L'étude de l'oxydation du nitrure de titane a été abordée par une analyse thermogravimétrique en température croissante. On voit sur la figure 1 que l'oxydation du nitrure, perceptible dès 320°C, s'accélère très progressivement quand la température s'élève.

L'étude de l'oxydation du nitrure, effectuée par thermogravimétries isothermes entre 350 et 580°C, montre que dans tout l'intervalle de température étudié, les cinétiques d'oxydation sont régies à leur début par une loi parabolique $\tau^2 = K\,t$ (*fig.* 2). On remarque en outre sur cette figure que des déviations apparaissent par rapport à la loi parabolique. Le sens

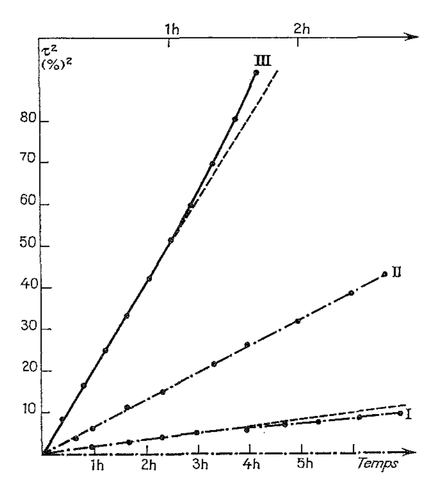


Fig. 2. — Courbes d'oxydation isotherme du nitrure de titane.

de ces déviations et le moment à partir duquel elles se manifestent dépendent de la température à laquelle l'oxydation est conduite : aux températures supérieures à 437°C, le nitrure s'oxyde plus vite que selon la loi parabolique, tandis qu'aux températures inférieures, il s'oxyde moins vite.

TABLEAU

Analyse du nitrure de titane étudié

	Poids (%)					
	Ti	N	W	C	O	Fe
Échantillon étudié.....................	77,0	21,8	0,55	0,45	0,39	0,04
Composition théorique de TiN..........	77,37	22,63	–	–	–	–

On met en évidence par diffraction des rayons X, par spectrographie infrarouge et par analyse chimique, que l'oxydation du nitrure donne naissance dès le début de la réaction, à un film continu et protecteur, constitué uniquement d'oxyde de titane cristallisé. Ce dernier est à la fois sous les formes anatase et rutile. La forme anatase est prépondérante au-dessous de 437°C, tandis qu'aux températures supérieures prédomine le rutile. Quant à l'azote libéré par l'oxydation du nitrure, il est totalement éliminé des échantillons sous forme moléculaire.

On peut ainsi établir que le nitrure de titane a un comportement à l'oxydation totalement différent de celui du monoborure de titane précédemment étudié (1). On sait en effet, que l'oxydation du monoborure, comme celle du diborure, fait intervenir selon la température, la formation d'oxyde de titane à l'état amorphe ou cristallisé (1) : dans un domaine de température bien délimité, compris entre 375 et 480°C, intervient le passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à l'état cristallisé. Ce passage conditionne entièrement, comme nous l'avons montré (1), le comportement à l'oxydation du monoborure : quand l'oxyde de titane se forme à l'état amorphe ou cristallisé, et reste sous l'une de ces formes, la

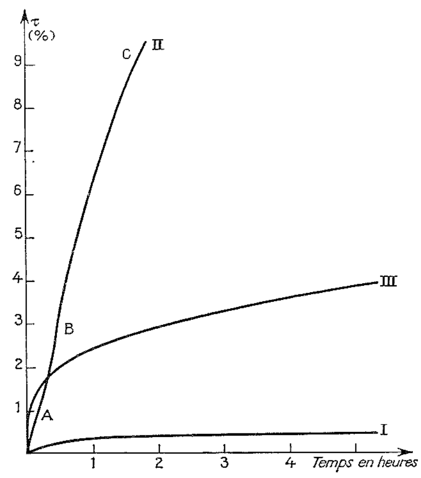


Fig. 3. — Analyses thermogravimétriques isothermes de l'oxydation du monoborure de titane. Courbe I, oxydation à 375°C; courbe II, oxydation à 457°C; courbe III, oxydation à 518°C.

couche d'oxyde est protectrice (courbes I et III, *fig.* 3). Par contre, le passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à l'état cristallisé, provoque la rupture de la couche d'oxyde et entraîne la disparition de son pouvoir protecteur (courbe II, *fig.* 3). Le monoborure qui n'est plus protégé, subit de ce fait, une oxydation plus importante (courbe II) qu'aux températures immédiatement supérieures (courbe III, *fig.* 3).

A l'opposé, l'oxydation du nitrure fait intervenir l'oxyde de titane uniquement sous sa forme cristallisée. De ce fait, le passage de l'oxyde de l'état amorphe à l'état cristallisé n'a plus lieu, et la couche d'oxyde ne subit pas, dans ces conditions, de transformation. Cette couche reste ainsi protectrice dans tout l'intervalle de température étudié. Il en résulte que le nitrure ne présente pas de sensibilité anormale à l'oxydation contrairement au monoborure.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) A. Tofighi, A. Lebugle et G. Montel, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 991.
(2) A. Lebugle et G. Montel, *Rev. Intern. Hautes Tempér. et Réfract.*, 11, (3), 1974, p. 231-244.

Institut national Polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes Températures,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31400 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès au naphto [2.3-b] thiophène et à ses dérivés; synthèse de deux analogues bihétérocycles du benzo [a] anthracène*. Note (*) de **Paul Cagniant**, **Marie-Marthe Briola** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Champetier.

Les auteurs ont étudié la carbocyclisation au moyen du mélange NaOAc-Ac_2O-AcOH des acides [carboxy-2 naphtyl thio-3] acétiques α-substitués (ou non) et obtenu avec un rendement moyen de 60 % les acétoxy-3 naphto [2.3-*b*] thiophènes substitués (ou non) en position-2. Ces composés sont facilement hydrolysés, dans des conditions bien déterminées, en les dérivés dihydro-2.3 oxo-3, réduits par $NaBH_4$ en les carbinols correspondants dont la déshydratation donne les naphto [2.3-*b*] thiophènes attendus. A partir du chloro-3 formyl-2 naphto [2.3-*b*] thiophène la synthèse du naphto [2.3-*b*] thiéno [3.2-*d*] thiophène, analogue bisulfuré du benzo [*a*] anthracène a pu être effectuée au moyen de la méthode de Ricci.

Ring closure of α-substituted (or not) [2-*carboxy* 3-*thio naphtyl*] *acetic acids by means of* NaOAc-Ac_2O-AcOH *gives* 2-*substituted (or not)* 3-*acetoxy naphto* [2,3-*b*] *thiophenes* (60 % *yield*). *These compounds are easily hydrolysed in selected conditions in the* 2,3-*dihydro* 3-*oxo derivatives. After reduction by* $NaBH_4$ *in the carbinols, followed by dehydration, the expected naphto* [2,3-*b*] *thiophenes are obtained. Starting from* 3-*chloro* 2-*formyl naphto* [2,3-*b*] *thiophene, the synthesis of naphto* [2,3-*b*] *thieno* [3,2-*d*] *thiophene, sulfur analog of benzo* [*a*] *anthracene is described.*

Dans le domaine du naphto [2.3-*b*] thiophène (XIII) de nombreuses recherches déjà anciennes ont été entreprises dans le but d'obtenir des colorants de la famille du thioindigo ([1]), essentiellement à partir du dihydro-2.3 oxo-3 naphto [2.3-*b*] thiophène (IX) (benzo-5.6 thioindoxyle). Deux méthodes ont été utilisées pour accéder à cette classe de composés : *la condensation phtalique* avec le thiophène ou ses dérivés substitués, suivie de cyclisation en analogues de l'anthraquinone ([2 a, b, c]) et *la méthode de thermocyclisation de Elbs* des aroyl thiophènes *o*-méthylés ([3 a]), ou dans certains cas très particuliers la cyclodéshydratation de Bradsher ([3 b]). Notons que la présence de dérivés naphto [2.3-*b*] thiophéniques a été décelée dans certaines fractions sulfurées de l'huile de schiste ([4]) (naphto [2.3-*b*] thiophène et son dérivé méthylé en 2).

Ayant réalisé la synthèse des noyaux naphto [2.3-*b*] furannique et sélénophénique ([5]) par carbocyclisation respectivement des acides carboxy-2 naphtoxy-3 acétiques substitués (ou non) en α et des homologues séléniés correspondants, nous avons généralisé cette étude en série sulfurée. L'accès aux acides (carboxy-2 naphtyl-3 thio) acétiques, substitués ou non, est assez aisé avec un rendement global de 50 % à partir de l'acide amino-3 naphtoïque-2 : celui-ci diazoté et traité par Na_2S, 9 H_2O, dans les conditions habituelles, conduit à l'acide dithio-3.3 dinaphtoïque-2.2 intermédiaire. Ce dernier réduit ([5]), puis condensé respectivement avec les acides bromacétique, α-bromopropionique, α-bromobutyrique et α-bromocaproïque donne accès aux diacides attendus (I), (II), (III), et (IV).

La réaction de carbocyclisation décarboxylative au moyen du mélange NaOAc-Ac_2O-AcOH de ces diacides donne accès aux composés acétoxylés (V), (VI), (VII) et (VIII) (rendement moyen de 60 %); dans le cas de (V) (R = H), la production du composé acétoxy-3 acétyl-2 n'a pas été décélée comme en série benzo [*b*] furannique ([6]).

L'hydrolyse des acétoxy-3 naphto [2.3-*b*] thiophènes n'a pu être effectuée dans les conditions usuelles ([5]) qui ne conduisent dans cette série qu'à des résines. Seule la technique de Saenko ([7]) (HCl-AcOH à l'ébullition 1 h) donne accès aux oxo composés correspondants (IX), (X), (XI) et (XII) avec un rendement moyen de 80 %. Le composé (IX), décrit

comme étant le dérivé hydroxy-3 ([1]) existe en réalité [étude spectrographique ([8])] à l'état de mélange céto-énolique où la forme énol prédomine en solution. Rappelons qu'en série benzo [*b*] thiophénique, le thioindoxyle existe uniquement sous la forme dihydro-2.3 oxo ([8]) (*et non sous la forme hydroxy*-3 [([9]), ([16])]). La prédominance de la forme énol (IX) a pour conséquence que ce composé ne réagit pas avec CH_3MgBr ou MeLi, alors que le dihydro-2.3 oxo-3 naphto [2.3-*b*] furanne donne facilement avec CH_3MgBr le méthyl-3 naphto [2.3-*b*] furanne ([10]). De même aucune méthode de réduction n'a pu conduire à partir de (IX) au dihydro-2.3 naphto [2.3-*b*] thiophène. La réduction par le mélange $LiAlH_4$-$AlCl_3$ (rdt 98 %) conduit par suite d'hydrogénolyse à l'hétérocycle (XIII). Par contre, l'action de CH_3MgBr sur (X) [existant uniquement sous la forme oxo ([8])] conduit quantitativement (après déshydratation acido-catalysée du carbinol intermédiaire) au diméthyl-2.3 naphto [2.3-*b*] thiophène (XVII), composé obtenu à partir du diméthyl-2.3 benzo [*b*] thiophène (et de l'acide γ-(diméthyl-2.3 benzo [*b*] thiényl-6 butyrique ([11]).

COOH; S-CH-COOH; R

(I) R=H (III) $R=C_2H_5$
(II) $R=CH_3$ (IV) $R={}_nC_4H_9$

R_1; R; S; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9

(V) R=H, R_1=OAc
(VI) $R=CH_3$, R_1=OAc
(VII) $R=C_2H_5$, R_1=OAc
(VIII) $R={}_nC_4H_9$, R_1=OAc
(XIII) $R=R_1=H$
(XIV) $R=CH_3$, $R_1=H$
(XV) $R=C_2H_5$, $R_1=H$
(XVI) $R={}_nC_4H_9$, $R_1=H$
(XVII) $R=R_1=CH_3$
(XVIII) R=CHO, R_1=Cl

O; R; S

(IX) R=H
(X) $R=CH_3$
(XI) $R=C_2H_5$
(XII) $R={}_nC_4H_9$

R_1; R; O

(XIX) R=CHO, R_1=Cl
(XX) R=CHO, $R_1=SCH_2COOH$

S; R; X

(XXI) X=O, R=H
(XXII) X=S, $R=CO_2H$
(XXIII) X=S R=H

La réduction des composés (IX) à (XII), au moyen de $NaBH_4$-alcool, conduit dans tous les cas, au dérivé dihydro-2.3 hydroxy-3 dont la déshydratation acido-catalysée donne quantitativement les hétérocycles naphto [2.3-*b*] thiophéniques (XIII), (XIV), (XV) et (XVI).

La réaction de Vilsmeier-Haack effectuée à partir de (IX) donne quasi quantitativement ([12]) le chloro-3 formyl-2 naphto [2.3-*b*] thiophène (XVIII) alors qu'en série naphto [2.3-*b*] furannique le rendement en chloro-3 formyl-2 naphto [2.3-*b*] furanne (XIV) n'est que de 50 %.

La réaction de Ricci ([13]) de condensation du dérivé chloroformylé (XVIII) avec l'acide thioglycolique, en présence de potasse, nous conduit, après traitement, à l'acide (XXII), décarboxylé (Cu-quinoléïne) en l'hétérocycle tétracyclique (XXIII). A partir de (XIX),

dans d'autres conditions, nous avons isolé l'acide (XX), qui, soumis à la réaction de Rössing, conduit directement à l'hétérocycle tétracyclique (XXI).

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN [8].

Description des composés obtenus. — (I) $C_{13}H_{10}O_4S$, paillettes incolores (MeOH aq) F 230°. (II) $C_{14}H_{12}O_4S$, paillettes paille (a) F 200°. (III) $C_{15}H_{14}O_4S$, paillettes jaune pâle (a) F 157°. (IV) $C_{17}H_{18}O_4S$, paillettes peu colorées (a-aq) F 87°. (V) $C_{14}H_{10}O_2S$, $É_{0,8}$ 190°, $É_{1,6}$ 205°, paillettes jaunes (a) F 66°. (VI) $C_{15}H_{12}O_2S$, $É_{1,1}$ 210°, huile jaune, paillettes jaunes (MeOH) F 97°. (VII) $C_{16}H_{14}O_2S$, aiguilles jaunes (MeOH) F 106,5°. (VIII) $C_{18}H_{18}O_2S$, $É_{3,2}$ 228°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,564 3. (IX) $C_{12}H_8OS$, paillettes jaunes (a) F 140°. (X) $C_{13}H_{10}OS$, paillettes jaune citron (MeOH) F 89°, facilement sublimables sous haut vide. (XI) $C_{14}H_{12}OS$, paillettes jaunes (MeOH) F 83°. (XII) $C_{16}H_{16}OS$, paillettes jaune pâle (MeOH) F 59°. Les oxo dérivés (IX), (X), (XI) et (XII) sont facilement réduits par $NaBH_4$ en les composés dihydro-2.3 hydroxy-3 correspondants : seuls le dihydro-2.3 hydroxy-3 naphto [2.3-*b*] thiophène $C_{12}H_{10}OS$, paillettes nacrées incolores onctueuses (b-ep) F 132°, phényluréthanne $C_{19}H_{15}O_2SN$, poudre incolore (b-ep) F 149,5° et le dihydro-2.3 hydroxy-3 méthyl-2 naphto [2.3-*b*] thiophène $C_{13}H_{12}OS$, paillettes incolores (b-ep) F 95°, ont pu être isolés purs. (XIII) $C_{12}H_8S$, $É_{1,3}$ 180°, paillettes nacrées jaune pâle (a) F 193° (F 186-189 [14], F 192-193° (2 *c*)]; P, $C_{18}H_{11}O_8SN_3$, paillettes rouge grenat (a-a) F_{inst} 134°; TNF $C_{25}H_{13}O_7SN_3$, paillettes rouge pourpre (a-a) F_{inst} 185°. (XIV) $C_{13}H_{10}S$, $É_{0,9}$ 180°, aiguilles jaune pâle (a) F 179° (F 175° [3 a])); TNF $C_{26}H_{15}O_7SN_3$, paillettes grenat (a-a) F_{inst} 170°. (XV) $C_{14}H_{12}S$, paillettes beiges (a) F 148°; TNF $C_{27}H_{17}O_7SN_3$, paillettes grenat (a-a) F 130°. (XVI) $C_{16}H_{16}S$, paillettes jaune pâle (a-aq) F 118°; TNF $C_{29}H_{21}O_7SH_3$, paillettes grenat (a-a) F_{inst} 119°. (XVII) $C_{14}H_{12}S$, $É_{0,9}$ 180°, huile jaune cristallisant en aiguilles beiges (a) F 110°; P, $C_{20}H_{15}O_7SN_3$, aiguilles rouge foncée (a-a) F_{inst} 142°; TNF $C_{27}H_{17}OS_7N_3$, paillettes grenat (a-a) F_{inst} 197°. (XVIII) $C_{13}H_7OSCl$, aiguilles brun foncé (a) F 207°. (XIX) $C_{13}H_7O_2Cl$, cristaux rouges (a) F 159°. (XX) $C_{15}H_{10}O_4S$, paillettes rouges (a) F 196° (avec décomposition). Naphto [2.3-*b*] thiéno [3.2-*d*] furanne : (XXI) $C_{14}H_8OS$, paillettes orangées (a) F 136°, TNF $C_{27}H_{13}O_8SN_3$, paillettes rouge foncé (a-a) F_{inst} 205°. (XXII) $C_{15}H_8O_2S_2$ cristaux brun foncé (a) F 250° (avec décomposition). (XXIII) $C_{14}H_8S_2$, paillettes jaune pâle (a) F 169°; P, $C_{20}H_{11}O_7S_2N_3$, paillettes rouge brique (a-a) F_{inst} 131°; TNF $C_{27}H_{13}O_7S_2N_3$, paillettes grenat (a-a) F_{inst} 226°.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) H. D. Hartough et S. L. Meisel, *Compounds with Condensed Thiophen Rings*, Interscience Publ., New York, 1954, p. 284.

(2) (*a*) W. Steinkopf, *Liebig's Annalen*, 407, 1915, p. 94; (*b*) F. Mayer, *Liebig's Annalen*, 488, 1931, p. 259; (*c*) W. Carruthers, A. G. Douglas et J. Hill, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 704.

(3) (*a*) Ng. Ph. Buu-Hoi et Ng. Hoan, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 67, 1948, p. 309; (*b*) D. Bouddhasakh, J. R. Cannon, B. W. Metcalf et A. J. Power, *Aust. J. Chem.*, 24, 1971, p. 2655.

(4) (*a*) M. Pailer et H. Grunhaus, *Monatshefte für Chem.*, 104, 1973, p. 312; (*b*) M. Pailer et L. Berner-Fenz, *Monatsheft für Chem.*, 104, 1973, p. 339.

(5) P. Cagniant, G. Kirsch et P. Legendre, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1629.

(6) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 993.

(7) S. I. Saenko, M. A. Mostoslavskie, *Khim Geterotsikl Soedin*, 8, 1970, p. 1031 (dans la série naphto [1.8-*b.c*] thiopyrannique).

(8) M. M. Briola, recherches inédites.

(9) G. Grandolini, A. Ricci, N. P. Buu-Hoi et F. Perrin, *J. Heterocycl. Chem.*, 5, 1968, p. 133.

(10) P. Emmott, R. Livingstone, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1545.

(11) P. Cagniant, G. Kirst, recherches inédites.

(12) Résultats conformes avec nos recherches théoriques sur le mécanisme de la réaction de Vilsmeier-Haack dans ces séries (D. Cagniant, P. Cagniant, G. Kirsch, R. Close, recherches inédites).

(13) A. Ricci, D. Balucani, C. Rossi et A. Croisy, *Boll. Sc. Fac. Chim. Ind.*, Bologna, 27, 1969, p. 279.

(14) W. Carruthers, J. R. Crowder, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1932.

(15) Abréviations : a, alcool; aq, aqueux; a-a, alcool absolu; b, benzène; ep, éther de pétrole; P, picrate; TNF, complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone.

(16) Cette attribution (9) résulterait en fait d'une erreur expérimentale (une communication personnelle des auteurs a confirmé nos résultats, c'est-à-dire la structure cétonique).

Université de Metz,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique,
Synthèse des Hétérocycles,
Ile-du-Saulcy,
5700 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse de dérivés de tétrahydropyrimido s-triazines.* Note (*)

de **Mohamed-Ghayas Karmouta, Olivier Lafont, Claude Combet Farnoux** et **Marcel Miocque**, présentée par M. Henri Normant.

Diverses pyrimido *s*-triazines partiellement hydrogénées ont été préparées à partir de dérivés dialkyl-5.5 iminobarbituriques, par action du formaldéhyde et d'une amine primaire. La nature des produits de cyclisation dépend de la position de la ou des fonctions imine (positions 2; 4; 2.4; 4.6). Les analogues iminobarbituriques non alkylés ou monoalkylés en 5, qui présentent une structure d'énamine, se prêtent à une cyclisation du même type.

Various pyrimido s-triazines, partly hydrogenated, are synthesised from 5,5-dialkyliminobarbituric derivatives by action of formaldehyde and primary amine. Nature of cyclic products obtained, depends upon the position of imine function (s) (2; 4; 2,4; 4,6). Non alkyl or 5 monoalkyl iminobarbituric analogs which present an enamine structure, undergo a similar cyclisation.

Les systèmes pyrimido [3.4-*a*] et [1.2-*a*] *s*-triazine, après avoir été longtemps négligés, ont fait l'objet de travaux récents. Une série de dérivés de type I *a* a été protégée par un brevet ([1]) et créditée d'activité fongicide, tandis que le composé I *b* était décrit dans un travail sur la cycloacylation d'énaminoesters ([2]).

Bu CH3 O N N N N Et R

I a

COOEt H O N O N N N CH3 CH3 O O

I b

Dans le cadre d'une recherche de composés fongicides ou parasiticides, nous avons été amenés à étudier la réactivité de dérivés iminobarbituriques. Nous avons mis au point une synthèse de diverses tétrahydropyrimido *s*-triazines à partir de matières premières d'accès facile **1** à **7** (tableau).

R1 R2 X Z N N H H Y

TABLEAU

	X	Y	Z	R¹	R²
1	O	O	NH	Et	Et
2	O	S	NH	Et	Et
3	O	NH	O	Et	Et
4	NH	O	NH	Et	Et
5	O	NH	NH	Et	Et
6	O	O	NH	Et	H
7	O	O	NH	H	H

Ces acides iminobarbituriques (0,1 M) réagissent avec un excès de formaldéhyde (0,2 M sous forme de soluté à 35 %) en présence de quantités stœchiométriques d'amine primaire (0,1 M) pour former, après 30 mn de chauffage dans l'éthanol à l'ébullition des tétrahydropyrimido *s*-triazines. Les rendements sont compris entre 70 et 97 %.

La nature, alkyle ou hydrogène, des substituants du carbone 5 a des conséquences à la fois sur la structure des acides iminobarbituriques de départ et sur celle des produits de condensation obtenus.

1. Synthèse a partir de dérivés 5.5 dialkylés (acides diéthyl-5.5 iminobarbituriques **1** à **5**). — La disubstitution du sommet 5 impose aux composés **1**, **2**, **4** et **5** une structure iminique au niveau du sommet 4. (Présence en ^{1}H RMN DMSO d_6 d'un signal situé vers 8.10^{-6}).

Cette structure se retrouve chez tous les produits de condensation obtenus.

L'acide diéthyl-5.5 imino-4 barbiturique **1** conduit à **8**, **9** et **10** qui possèdent un squelette de pyrimido [3.4-*a*] *s*-triazine (schéma II).

II

8 $R = -CH_2C_6H_5$; **9** $R = -C_6H_5$; **10** $R = -CH(CH_3)_2$.

L'acide diéthyl-5.5 imino-4 thio-2 barbiturique **2**, livre des analogues soufrés **11** et **12** (schéma III).

III

11 $R = -C_6H_5$; **12** $R = -CH(CH_3)_2$.

Les composés **8**, **9**, **10**, **11** et **12** sont monobasiques [titrimétrie selon (3)].

L'acide diéthyl-5.5 imino-2 barbiturique **3** donne naissance aux composés **13** et **14** qui présentent un squelette de pyrimido [1.2-*a*] *s*-triazine (schéma IV) différent de celui des composés obtenus à partir des dérivés iminés en 4.

IV

13 $R = -CH_2C_6H_5$; **14** $R = -CH(CH_3)_2$.

L'acide diéthyl-5.5 diimino-4.6 barbiturique **4** conduit, par utilisation de quantités doubles de réactifs, à un système tricyclique symétrique **15** (schéma V).

V

15 $R = -CH(CH_3)_2$.

En revanche, un système tricyclique différent est obtenu à partir de l'acide diéthyl-5.5 diimino-2.4 barbiturique **5** qui, traité dans les mêmes conditions que **4**, livre les composés **16** à **21** (schéma VI).

VI

16 R = $-CH_3$; **17** R = $-C_2H_5$; **18** R = $-CH(CH_3)_2$;
19 R = $-(CH_2)_2CH_3$; **20** R = $-C_6H_5$; **21** R = $-CH_2C_6H_5$.

2. SYNTHÈSE A PARTIR DE COMPOSÉS PORTANT AU MOINS UN HYDROGÈNE EN 5 (composés **6** et **7**). — Contrairement à leurs analogues dialkylés en 5, ils ne présentent pas une structure iminique sur le sommet 4, mais sont au contraire de type énaminique. (schéma VII)

VII

6 R = $-C_2H_5$; **7** R = $-H$.

Cette structure est caractérisée par la présence en ^1H RMN DMSO d_6 d'un signal vers 6.10^{-6} (2 *p*) correspondant au NH_2 ainsi que par le non dédoublement du quadruplet du méthylène du groupement éthyle (**6**) ou la présence d'un signal centré sur $4{,}4.10^{-6}$ (1 *p*) correspondant au proton éthylénique en 5 (**7**). Nos observations, dans ce domaine, recoupent celles de C. Lespagnol et coll. sur des molécules voisines ([4]).

Cette structure se retrouve chez les produits de condensation.

6 et **7** réagissent en effet tous deux avec deux molécules de formaldéhyde et une molécule d'amine primaire, dans les mêmes conditions que les acides diéthyliminobarbituriques, pour former des tétrahydropyrimido [3.4-*a*] *s*-triazines (schéma VIII).

22 R = $-CH(CH_3)_2$; **23** R = $-C_6H_5$; **24** R = $-CH_2C_6H_5$.

VIII

25 R = $-CH_2C_6H_5$.

Un recoupement chimique permet d'exclure l'éventualité d'une cyclisation pyrimido-pyrimidique impliquant l'attaque du sommet 5, pourtant envisageable *a priori* : l'alkylation de **24** par le bromure d'éthyle et l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide livre, en effet, le dérivé pyrimidotriazinique **8**.

L'étude spectrographique des composés obtenus confirme cette observation et, de plus, permet de conclure à une structure énaminique et non à une structure iminique (notamment observation en ^{1}H RMN DMSO d_6 du non dédoublement du quadruplet correspondant au méthylène du groupement éthyle (**22, 23, 24**) ou présence d'un singulet centré sur $4{,}4.10^{-6}$ (1 *p*) et correspondant à un proton éthylénique isolé (**25**).

(*) Séance du 16 mai 1977.

(¹) Brevet allemand 2.452.893, 1973; *Chem. Abstr.*, 83, 1975, p. 973 *u*.

(²) K. Grohe et H. Heitzer, *Synthesis*, 1975, p. 647.

(³) J. A. Gautier et F. Pellerin, *Ann. pharm. fr.*, 10, 1952, p. 401.

(⁴) J. L. Bernier, A. Lefebvre, J. P. Henichart, R. Houssin et C. Lespagnol, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 616.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie,
rue Jean-Baptiste-Clément
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition comparée d'organocuivreux, d'organocuprates et d'organomagnésiens en présence de* Cu^I *en quantité catalytique sur l'alcool propargylique.*

Note (*) de **Jean Georges Duboudin, Bernard Jousseaume, Alexandre Alexakis, Gérard Cahiez, Jean Villieras** et **Jean F. Normant**, présentée par M. Henri Normant.

Les organomagnésiens en présence de quantités catalytiques de Cu^I s'additionnent sur l'alcool propargylique avec la même régio- et stéréospécificité que les organocuivreux dans l'éther. Par contre, au sein du THF ou lors de l'emploi de cuprates, de nettes différences apparaissent.

In the presence of a catalytic amount of Cu^I *salts, Grignard reagents add to propargylic alcohol with the same regio and stereospecificity as organocopper reagents do, if the reaction is performed in ether, but introduction of THF as a solvent, or use of ate complexes lead to important discrepancies.*

De nombreuses réactions d'organomagnésiens catalysées par des sels de cuivre présentent des analogies avec celles des homo- ou hétérocuprates correspondants et l'intervention d'entités : RCu, MX ou R_2CuM a déjà été envisagée lors des réactions catalysées.

Nous avons déjà souligné la différence de régiosélectivité observée d'une part lorsqu'on additionne un excès d'organomagnésien à l'alcool propargylique en présence de sel cuivreux (3 %) dans l'éther, (1) et d'autre part lorsqu'on réalise l'addition d'un organocuivreux en présence de sel de magnésium sur un alcoolate alcalin [(2), (3)] au sein du THF.

Nous avons repris cette étude pour dégager dans des conditions comparables l'influence des divers paramètres : influence du solvant, nature de l'organométallique : RMgX + 3 % CuX, $RCuMgX_2$, R_2CuMgX, RCuOR' M, R_2CuLi, influence du contre-ion de l'alcoolate.

Il peut en effet se former quatre produits :

$$RM + \equiv -CH_2OM' \longrightarrow$$

(B.A) (B.S) (L.S) (L.A)

respectivement de structure branchée par antiaddition (BA) ou syn-addition (BS) et de structure linéaire par syn-addition (LS) ou antiaddition (LA). En fait, ce dernier produit n'est jamais formé dans les réactions qui suivent.

Les isomères ont été identifiés, d'une part par hydrolyse : la CPV permet de distinguer aisément la série B de la série L, et d'autre part par deutériolyse, ou iodolyse puis étude des chromatogrammes CPV et des spectres de RMN ^1H (réf. TMS, solvant CCl_4) du deutério-1 (ou iodo-1) alcène-1 ol-3 formés : on établit alors le rapport BA/BS.

$$\underline{H}CD = C \begin{cases} \delta = 4{,}75.10^{-6} \text{ pour l'isomère Z dérivé de BS} \\ \delta = 4{,}91.10^{-6} \text{ pour l'isomère E dérivé de BA} \end{cases}$$

$$\underline{H}CI = C \begin{cases} \delta = 6{,}08\text{-}6{,}20.10^{-6} \text{ pour l'isomère E dérivé de BS} \\ \delta = 5{,}90\text{-}5{,}95.10^{-6} \text{ pour l'isomère Z dérivé de BA} \end{cases}$$

$H(R)C=C(CH_2OH)(D)$ $\delta = 5{,}56.10^{-6}$

$H(R)C=C(CH_2OH)(I)$ $\delta = 5{,}85.10^{-6}$ (triplet) dérivés de L.S

Nous résumons dans le tableau les résultats les plus significatifs.

TABLEAU

$\equiv\!-CH_2OY + nRM \xrightarrow{solvant}$ BA + BS + LS

N°	Y	R	M	*n*	Solvant	T (°C)	Temps (h)	Rdt % (mode d'isolement)	Proportions BA	BS	LS
1	MgBr	Et	MgBr [a]	3	Éther	0–20	4	70 [b]	100	0	0
2	H	Et	Cu	3	Éther	−40	5	44 [b] 21 [c]	100	0	0
3	MgBr	Et	Cu	3	Éther	−40	5	59 [b]	88	0	12
4	MgBr	Et	Cu	3	THF	−40	5	51 [b]	9	66	25
5	Li	Et	Cu	3	Éther	−40	5	47 [b]	71	29	0
6	MgCl	$Bu_2CuMgCl$		1	THF	−15	2	75 [c]	56	40	4
7	MgCl	BuCuOtBuMgCl		1	THF	−15	2	44 [c]	36	60	4
8	MgBr	$Hept_2CuLi$		1	THF	−15	2	50 [c]	70	25	5
9	Li	BuCuOtBuLi		1	Éther	−15	1,5	44 [c]	0	96	4

[a] 5 % de CuBr; [b] isolement du dérivé deutérié; [c] isolement du dérivé iodé.

Il apparaît que l'addition de RMgX (+3 % Cu^{I}) ou de RCu *dans l'éther* donne le même résultat (BA pur) : c'est le premier exemple à notre connaissance d'addition anti d'un organocuivreux sur une triple liaison $C\equiv C-$ (essais 1-2); par contre, l'influence du THF modifie très fortement les proportions d'isomères en favorisant la syn-addition : produit ramifié (BS) qui devient presque exclusif avec l'hétérocuprate oxygéné en série lithienne. Par analogie avec une discussion que nous avons déjà publiée [3] on peut, en dehors de toute autre preuve dans l'état actuel, envisager le rôle fondamental de l'alcoolate par participation de l'oxygène fonctionnel [4] :

R–M

X–M O

lorsqu'un solvant peu polaire est utilisé, alors qu'en présence de THF, ou mieux de terbutylates, l'addition syn du complexe cuivreux représente le mode « normal » de réactivité.

THF→Cu–R

OLi

Il faut noter par ailleurs que l'addition de RCu dans l'éther, sur l'alcool et sur son sel magnésien (essais 2-3), conduit à des résultats différents ce qui souligne l'influence du contre-ion de l'alcoolate.

(*) Séance du 16 mai 1977.
(¹) B. JOUSSEAUME et J. G. DUBOUDIN, *J. Organomet. Chem.*, 91, 1975, p. C 1.
(²) J. F. NORMANT, A. ALEXAKIS et J. VILLIERAS, *Ibid*, 57, 1973, p. C 102.
(³) A. ALEXAKIS, J. F. NORMANT, J. VILLIERAS, *J. Mol. Catalysis*, 1, 1975, p. 43.
(⁴) Un schéma analogue a été proposé pour l'addition des organomagnésiens allyliques (non catalysée) sur l'alcool propargylique : H. G. RICHEY, F. W. VON REIN, *J. Organomet. Chem.*, 20, 1969, p. P 32.

B. J. et J. G. D. :
Laboratoire de Chimie organique,
Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

A. A., G. C., J. V. et J. F. N. :
Laboratoire de Chimie
des Organo-éléments L.A.-C.N.R.S. n° 239,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 44,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxo-2 thioxo-4 et dithioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5 alkylées et arylées en 1.3.6.* Note (*) de **André Étienne, André Le Berre, Georges Lonchambon, Jacques Roques** et **Bernard Lemmens**, présentée par M. Henri Normant.

Les imidates d'éthyle fixent les isothiocyanates de méthyle ou de phényle (1 mol) pour donner les alkyl (aryl)-1 méthyl (phényl) thiocarbamoyl-2 formimidates d'éthyle. Ces derniers fournissent, avec les isothiocyanates ou les isocyanates d'alkyle ou de phényle (1 mol) les thio ou dithio allophanoyl-2 imidates d'éthyle, produits instables, qui se cyclisent en les oxo thioxo ou dithioxo hydrotriazines N-disubstituées par deux groupes alkyle ou phényle.

Ethylimidates react with methyl or phenyl isothiocyanates (1 mol) *to form* 1-*alkyl* (*aryl*) 2-*methyl* (*phenyl*) *thiocarbamoyl ethylformimidates. These, with alkyl* (*or aryl*) *isothiocyanates or isocyanates* (1 mol) *give instable thio or dithio* 2-*allophanoyl ethylimidates which are cyclised in oxothioxo or dithioxohydrotriazines* N-*disubstituted by two alkyl or phenyl groups.*

L'étude de la réaction des imidates d'éthyle avec les isocyanates, qui fournit des dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5 alkylées et arylées en 1.3.6 ([1]), nous a amenés à envisager la préparation de produits sulfurés triaziniques à partir des imino-éthers et des isothiocyanates.

On a ainsi constaté que ces composés simplement mélangés, sans solvant, réagissent lentement par chauffage à des températures bien définies, sans ou avec un activeur (1 %) tel que la triéthylamine (NEt_3), suivant que la réactivité des composés est grande ou faible.

En premier lieu, mentionnons que le benzimidate d'éthyle, **1** (1 mol), fixe les isothiocyanates de méthyle ou de phényle (1 mol), à 50° (16 h), en l'absence de solvant et de NEt_3, pour fournir les phényl-1 méthyl (ou phényl) thiocarbamoyl-2 formimidates d'éthyle, **2** *a* ou **2** *b*.

Ces derniers composés sont capables de fixer une autre mole des isothiocyanates précités pour donner, d'abord, des phényl-1 dithio-allophanoyl-2 formimidates d'éthyle N-méthylés et phénylés, **3**, lesquels, assez peu stables, se cyclisent facilement, avec perte d'alcool, en les dithioxohydrotriazines correspondantes **4**. Les produits intermédiaires de double addition, **3**, n'ont pu être isolés purs car ils sont toujours mélangés aux composés de mono-addition **2** et aux triazines **4**.

Les triazines N-disubstituées par deux groupes méthyle ou phényle sont obtenues comme on l'indique ci-après.

L'isothiocyanate de méthyle (1 mol), chauffé avec **2** *a* (1 mol), à 140° (16 h), sans solvant (+NEt_3), fournit la diméthyl-1.3 phényl-6 dithioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **4** *a*, et l'isothiocyanate de phényle (1 mol) donne avec **2** *b* (1 mol), à 120° (3 h), sans solvant (+NEt_3), la triazine triphénylée en 1.3.6 analogue, **4** *c*.

Plus directement, ces triazines **4** *a* et **4** *c* peuvent être obtenues, dans les conditions opératoires précédentes, à partir du benzimidate d'éthyle, **1**, (1 mol) et les isothiocyanates de méthyle et de phényle (2 mol).

Des triazines N-disubstituées par des groupes méthyle et phényle peuvent aussi être obtenues à partir des thiocarbamoylimidates **2** *a* et **2** *b* avec, respectivement, les isothiocyanates de phényle ou de méthyle. Ainsi, **2** *a* donne avec $SCNC_6H_5$, à 120° (16 h), sans

solvant (+NEt_3), la diphényl-1.6 méthyl-3 dithioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **4** *b*, et, de la même manière, **2** *b* fournit, à 140° (16 h), avec $SCNCH_3$ le dérivé méthylé-1 diphénylé-3.6 correspondant, **4** *d*.

Une autre possibilité consiste à faire réagir les imidates thiocarbamoylés **2**, non plus avec les isothiocyanates, mais avec les isocyanates d'alkyle ou de phényle ce qui donne des triazines oxothioxo N-disubstituées **6**, analogues aux dithioxotriazines précédentes **4**. Leur formation a lieu, aussi, par l'intermédiaire de produits de double addition, les thio-

allophanoyl-imidates **5**, mais ceux-ci, comme leurs analogues dithioxoniques **3**, ne sont pas isolables à l'état pur, car ils se trouvent toujours mélangés, soit avec le composé de mono-addition **2**, soit avec le produit cyclisé **6**.

Par exemple, le dérivé thiocarbamoylé **2** *a* réagit avec $OCNCH_3$, à 120° (5 h), sans solvant (NEt_3) pour fournir la diméthyl-1.3 phényl-6 oxo-2 thioxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **6** *a*. Avec $OCNC_6H_5$ et **2** *a*, la réaction, plus lente, à 120° (16 h), aboutit à la triazine diphénylée-1.6 méthylée-3 similaire **6** *b*.

De même, le composé thiocarbamoylé **2** *b* fournit, respectivement, avec $OCNCH_3$ et $OCNC_6H_5$, à 120° (16 h), sans solvant (+NEt_3), les dérivés triaziniques méthylé-1 diphénylé-3.6 et triphénylé-1.3.6, **6** *c* et **6** *d*.

Signalons, incidemment, que l'isocyanate d'allyle donne, avec **2** *a* et **2** *b*, dans les conditions opératoires précédentes, les allyl-1 méthyl-3 phényl-6 et allyl-1 diphényl-3.6 oxo-2 thioxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5 correspondantes.

Compte tenu de ces résultats, il était à tenter de faire réagir des phényl-1 alkyl (ou aryl) carbamoyl-2 formimidates d'éthyle, $H_5C_6-C(OC_2H_5) = NCONHR$, décrits précédemment [1], avec les isothiocyanates de méthyle et de phényle, ce qui aurait donné les dérivés triaziniques thioxo-2 oxo-4 isomères des produits **6**. Cependant, la faible réactivité des isothiocyanates précités n'a pas permis d'aboutir au résultat recherché, dans les conditions indiquées plus haut.

Une autre extension de ces réactions a encore été envisagée avec des alkylimidates d'éthyle et des isothiocyanates comme réactifs.

Le premier terme, l'acétimidate d'éthyle (1 mol), **7**, donne avec $SCNCH_3$ et $SCNC_6H_5$ (1 mol), à 50° (16 h), sans solvant (sans NEt_3), respectivement les méthyl-1 méthyl et phénylthiocarbamoyl-2 formimidates d'éthyle, **8** *a* et **8** *b*.

Le composé **8** *a* est susceptible de fournir, avec $SCNCH_3$ (1 mol), à 80° (5 h), sans solvant ($+NEt_3$), la triméthyl-1.3.6 dithioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **9** *a*. Le dérivé thiocarbamoylé **8** *b* réagit de même, avec $SCNC_6H_5$ (1 mol), à 80° (16 h), pour donner la triazine diphénylée-1.3 méthylée-6 analogue **9** *b*.

Signalons que les dérivés triaziniques **9** *a* et **9** *b* peuvent être obtenus, plus directement, dans les conditions opératoires précédentes, par action de $SCNCH_3$ et de $SCNC_6H_5$ (2 mol) sur l'imino-éther (1 mol) **7**.

De plus, l'imidate thiocarbamoylé **8** *b* donne, avec $SCNCH_3$, à 80° (5 h), sans solvant ($+NEt_3$), la diméthyl-1.6 phényl-3 dithioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **9** *c*. En revanche, avec le composé **8** *a* et l'isothiocyanate de phényle, assez peu réactif dans les mêmes conditions, on n'a pas pu obtenir la triazine attendue.

Les recherches utilisant les dérivés thiocarbamoylés **8** ont été poursuivies afin de généraliser la formation de triazines oxothio N-disubstituées.

Ainsi, les composés **8** *a* et **8** *b* réagissent, respectivement, avec $OCNCH_3$ et $OCNC_6H_5$, à 80° (1 à 5 h), sans solvant ($+NEt_3$), pour donner les triméthyl-1.3.6, phényl-1 diméthyl-3.6, diméthyl-1.6 phényl-3 et diphényl-1.3 méthyl-6 oxo-2 thioxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5, **10** *a*, **10** *b*, **10** *c* et **10** *d*.

Notons qu'avec les dérivés thiocarbamoylés **8** et $SCNCH_3$, $SCNC_6H_5$ ou $OCNCH_3$ et $OCNC_6H_5$, il n'a pas été possible d'isoler les composés thioallophanoylés, intermédiaires de double addition, tels que **3** et **5**.

Pour mémoire, mentionnons que l'on a vérifié, sommairement, que le propionimidate d'éthyle se comporte comme l'acétamidate d'éthyle **7**. Ainsi il fournit, respectivement, avec $SCNCH_3$ et $SCNC_6H_5$, les éthyl-1 méthyl et phénylthiocarbamoyl-2 formimidates d'éthyle, puis les diméthyl-1.3 et diphényl-1.3 éthyl-6 dithioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5; on a vérifié encore qu'il est possible, aussi, d'isoler des composés triaziniques thioxo tels que le dérivé méthylé-1 phénylé-3 éthylé-6. Des recherches systématiques pourraient être, éventuellement, entreprises dans la série des thioxo et dithioxotriazines lorsque des travaux concernant la réaction des alkylimidates d'éthyle et des isocyanates d'alkyle ou d'aryle auront été effectués.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — *Méthyl (ou phényl)-1 méthyl (ou phényl) thiocarbamoyl-2 formimidates d'éthyle.* — Phényl-1 méthylthiocarbamoyl-2, $C_{11}H_{14}N_2OS$, F_{inst} 114-116° (EtOH), **2** *a*. Phényl-1 phénylthiocarbamoyl-2, $C_{16}H_{16}N_2OS$, F_{inst} 128-130° (EtOH), **2** *b*. Méthyl-1 méthylthiocarbamoyl-2, $C_6H_{12}N_2OS$, $É_{0,3}$ 100-102°, **8** *a*. Méthyl-1 phénylthiocarbamoyl-2, $C_{11}H_{14}N_2OS$, F_{inst} 104-106° (EtOH), **8** *b*.

Dithioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5 méthylées et phénylées en 1.3.6. — Diméthyl-1.3 phényl-6, $C_{11}H_{11}N_3S_2$, F_{inst} 152-154° (EtOH), **4** *a*. Diphényl-1.6 méthyl-3, $C_{16}H_{13}N_3S_2$, F_{inst} 195-197° (EtOH), **4** *b*. Triphényl-1.3.6, $C_{21}H_{15}N_3S_2$, F_{inst} 269-271° (EtOH), **4** *c*. Méthyl-1 diphényl-3.6, $C_{16}H_{13}N_3S_2$, F_{inst} 197-199° (EtOH), **4** *d*. Trimé-

thyl-1.3.6, $C_6H_9N_3S_2$, F_{inst} 163-165° (EtOH), **9** *a*. Diphényl-1.3 méthyl-6, $C_{16}H_{13}N_3S_2$, F_{inst} 207-209° (EtOH), **9** *b*. Diméthyl-1.6 phényl-3, $C_{11}H_{11}N_3S_2$, F_{inst} 234-236° (EtOH), **9** *c*.

Oxo-2 *thioxo*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *triazines*-1.3.5 *méthylées et phénylées en* 1.3.6. – Diméthyl-1.3 phényl-6, $C_{11}H_{11}N_3OS$, F_{inst} 156-158° (EtOH), **6** *a*. Diphényl-1.6 méthyl-3, $C_{16}H_{13}N_3OS$, F_{inst} 198-200° (EtOH), **6** *b*. Méthyl-1 diphényl-3.6, $C_{16}H_{13}N_3OS$, F_{inst} 233-235° (EtOH), **6** *c*. Triphényl-1.3.6, $C_{21}H_{15}N_3OS$, F_{inst} 241-243° (EtOH), **6** *d*. Triméthyl-1.3.6, $C_6H_9N_3OS$, F_{inst} 190-192° (EtOH), **10** *a*. Phényl-1 diméthyl-3.6, $C_{11}H_{11}N_3OS$, F_{inst} 197-199° (EtOH), **10** *b*. Diméthyl-1.6 phényl-3, $C_{11}H_{11}N_3OS$, F_{inst} 191-193° (EtOH), **10** *c*. Diphényl-1.3 méthyl-6, $C_{16}H_{13}N_3OS$, F_{inst} 216-218° (EtOH), **10** *d*.

Autres produits n'appartenant pas aux séries précédentes. – *Éthyl*-1 *méthyl* (*ou phényl*) *thiocarbamoyl*-2 *formimidates d'éthyle.* – Éthyl-1 méthyl, $C_7H_{14}N_2OS$, $É_{0,3}$ 97-99°. Éthyl-1 phényl, $C_{12}H_{16}N_2OS$, F_{inst} 84-86° (EtOH).

Dithioxo-2.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *triazines*-1.3.5 *substituées en* 1.3.6. – Diméthyl-1.3 éthyl-6, $C_7H_{11}N_3S_2$, F_{inst} 182-184° (EtOH). Diphényl-1.3 éthyl-6, $C_{17}H_{15}N_3S_2$, F_{inst} 211-213° (EtOH).

Oxo-2 *thioxo*-4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *triazines*-1.3.5 *substituées en* 1.3.6. – Allyl-1 méthyl-3 phényl-6, $C_{13}H_{13}N_3OS$, F_{inst} 116-118° (EtOH). Allyl-1 diphényl-3.6, $C_{18}H_{15}N_3OS$, F_{inst} 202-204° (EtOH). Méthyl-1 phényl-3 éthyl-6, $C_{12}H_{13}N_3OS$, F_{inst} 198-200° (EtOH).

(*) Séance du 6 juin 1977.

(1) A. Étienne, A. Le Berre, G. Lonchambon, J. Roques et B. Lemmens, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 537.

Conservatoire national
des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouveaux œstrogènes dérivés du* A.19-*dinor* (5 α) *androstane : préparation et mesure de leur affinité pour les récepteurs hormonaux.* Note (*) de

Josette Canceill, Geneviève Azadian-Boulanger, Daniel Philibert, Jean-Pierre Raynaud et **Jean Jacques**, présentée par M. Alain Horeau.

De nouveaux dérivés du A.19-dinor (5 α) androstane substitués en positions 2 et 17 par des groupes hydroxy-éthynyl (ou chloroéthynyl) ont été préparés par synthèse totale.

L'affinité pour les récepteurs hormonaux de ces dérivés, et, comparativement, de leurs homologues A-nor, a été mesurée. Ces carbinols 2 β — OH 2 α-éthynyl, œstrogènes chez la Souris, ont *in vitro* une affinité particulière pour le récepteur de l'œstradiol.

New derivatives of A, 19-*dinor* (5 α) *androstane substituted on* 2 *and* 17 *with hydroxy-ethynyl (or chloroethynyl) groups were prepared by total synthesis.*

Their affinity for various hormonal receptors was measured and compared to the affinity of their A-*nor homologs.* 2 β-OH, 2 α-*ethynyl carbinols, which are estrogenic in the Mouse, show a noticeable affinity for the estradiol receptors* in vitro.

Au cours des recherches de notre groupe ([1]) poursuivies avec Pincus ([2]), Patanelli ([3]) et coll., sur les stéroïdes capables d'empêcher l'implantation de l'œuf fécondé, la découverte imprévue de l'activité œstrogène de certains carbinols acétyléniques dérivant du A-nor androstane avait été plus gênante que positive.

Cependant l'activité œstrogène de ces stéroïdes dépourvus de noyaux aromatiques ne varie pas de façon parallèle avec leur potentialité antinidatoire; ce fait a justifié les études poussées auxquelles a donné lieu le dihydroxy-2 β, 16 β diéthynyl-2 α, 16 α A-nor (5 α) androstane ([4]) en vue de son utilisation comme anticonceptionnel. C'est aussi sur cette dissociation des deux effets que repose sans doute la très large expérimentation humaine entreprise par des équipes chinoises ([5]) avec le dipropionate (« Anordrin ») d'un des composés que nous avions décrits. Quoi qu'il en soit, l'activité œstrogène de cette série présente à elle seule un intérêt théorique et éventuellement pratique suffisant pour nous inciter à reprendre certains travaux abandonnés à la mort de G. Pincus. Nous présentons dans cette Note la préparation de quelques nouveaux dérivés du A.19-dinor (5 α) androstane ainsi que des données concernant leur activité biologique.

TABLEAU I

Propriétés des dérivés du A. 19-*dinor et du* A-*nor* 5 (α) *androstane*

Composés	Série A. 19-dinor (R' = H)			Série A-nor (R' = CH_3)	
	F (°C)	$[\alpha]^{25}_{578}$	$[\Phi]^{25}_{365}$	$[\alpha]^{25}_{578}$	$[\Phi]^{25}_{365}$
7 R = C≡CCl; R'' = H	170	+ 56	+ 586	+ 36,5	+ 380
8 R = C≡CCl; R'' = H	183	+ 1	+ 11,5	− 23	− 202,5
7 R = C≡CH; R'' = H	149	+ 51	+ 439	+ 27	+ 229
8 R = C≡CH; R'' = H	186	+ 13	+ 114	− 4	− 21
9 R = C≡CH	200	+ 111	+1 835	+101	+1 719
10 R = C≡CH	221	+ 83	+1 522	+ 63	+1 426
7 R = R'' = C≡CCl	137	− 8	− 120	− 16,5	− 216
8 R = R'' = C≡CCl	liq.	− 70	− 824	−	−
7 R = R'' = C≡CH	134	− 12	− 140	− 27	− 290
8 R = R'' = C≡CH	liq.	− 40,5	− 406	− 67	− 623

Ces pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le dioxanne, $c = 1$.

Pour préparer la A.19-dinor (5 α) androstanone-2 (céto ou hydroxy-17), matière première des synthèses envisagées, nous utilisons la séquence suivante :

5 : X = OHβ, Hα   6 : X = O

L'énamine **1** ([6]), condensée avec la chloracétone en présence d'iodure de potassium dans le DMF, fournit **2** (F 123°) ([6]) qu'on hydrogène catalytiquement ([6]) pour obtenir la dicétone **3** (F 166°) avec un rendement de 30 % pour ces deux étapes. La cyclisation de **3** en présence de potasse méthanolique donne un mélange de deux cétones éthyléniques **4** ([6]), lequel peut être transformé en dérivé 17-pyranyloxy avant d'être réduit par le lithium dans l'ammoniac en cétone **5** (F 167°) ([7]), finalement oxydée en dicétone **6** (F 156°). A partir de **5** et **6**, la chloroéthynylation ([8]) fournit en quantités presque égales deux alcools épimères en position 2, qu'un traitement par le zinc et l'acide acétique ([9]) transforme en carbinols acétyléniques. La séparation de ces épimères s'effectue par chromatographie sur silice à l'un ou à l'autre de ces deux stades.

La stéréochimie en position 2 des éthynyl-carbinols de la série A-nor a été déterminée à partir des données de la dispersion rotatoire et de la RMN ([10]). Par analogie avec ces résultats nous attribuons la configuration des homologues A.19-dinor en nous référant à l'allure des courbes de dispersion rotatoire. Dans le Tableau I, nous donnons les valeurs des rotations moléculaires sur lesquelles reposent les configurations proposées.

Les interactions de ces différentes molécules avec certains récepteurs cytoplasmiques des hormones stéroïdes (récepteurs œstrogène de l'utérus de Souris, androgène de la prostate de Rat et progestogène de l'utérus de Lapin) ont été mesurées dans les conditions expérimentales précédemment décrites ([11]). Les résultats, exprimés dans le Tableau II en affinité relative, correspondent au rapport de la concentration de l'hormone naturelle sur celle des produits éprouvés qui inhibent de 50 % la fixation d'un traceur radioactif qui est soit l'hormone naturelle (œstradiol), soit un marqueur synthétique ([12]) s'il y a interférence de l'hormone naturelle avec les protéines plasmatiques, ou si celle-ci est métabolisée dans les conditions de l'essai. L'affinité relative de l'hormone naturelle est prise arbitrairement égale à 100.

Aucun des produits que nous décrivons ne montre une interaction supérieure à 0,1 % avec le récepteur progestogène.

Sur le récepteur androgène (colonne A du Tableau II), les dérivés A-nor paraissent interférer plus nettement, bien que faiblement, que ceux de la série A.19-dinor. En particulier, le composé n° 1 qui présente une affinité notable est antiandrogène à très forte dose.

TABLEAU II

N°		Formule	Série A, 19-dinor R′ = H) E	A	U	N°	Série A-nor (R′ = CH_3) E	A	U
1...	7	R = C≡CH; R″ = H	12	1	0,3	13......	3,2	16	0,3 **0,1**
2...	7	Diacétate du précédent	–	–	–	14......	<0,1	<0,1	–
3...	8	R = C≡CH; R″ = H	<0,1	<0,1	–	15......	–	–	–
4...	8	Diacétate du précédent	–	–	–	16......	<0,1	<0,1	–
5...	**9**	R = C≡CH	0,2	0,1	–	17......	<0,1	0,4	–
6...	**10**	R = C≡CH	<0,1	0,1	–	18......	0,1	0,1	–
7...	**7**	R = R″ = C≡CCl	0,3	<0,1	–	19......	–	–	**0,1**
8...	**8**	R = R″ = C≡CCl	<0,1	<0,1	–	20......	–	–	–
9...		R = R″ = C≡CH	22	<0,1	20	21......	25	2,8	3, **20**
10...	**7**	Dipropionate du précédent	<0,1	<0,1	–	22......	<0,1	<0,1	**2,8** (*)
11...		R = R″ = C≡CH	0,2	<0,1	0,03	23......	0,1	0,1	–
12...	**8**	Dipropionate du précédent	<0,1	<0,1	–	24......	<0,1	<0,1	–

(*) comparé à l'éthynyl-œstradiol = 100 ([5]).

Par contre, en ce qui concerne l'affinité pour le récepteur œstrogène (colonne E), certains produits (n°s 1, 9, 13, 21) dont le noyau A est dépourvu de fonction phénolique, interfèrent très nettement avec le récepteur de l'œstradiol, à condition que l'hydroxyle soit en position 2 β, alors que les épimères OH-2 α sont presque sans effet.

In vivo, l'activité œstrogène a été estimée chez la Souris impubère de 18 jours après 3 injections sous-cutanées du produit solubilisé dans l'huile de sésame ([13]). Dans le Tableau II (colonne U), les résultats correspondent au rapport de la dose (0,3 µg) d'œstradiol sur la dose du produit testé ayant le même effet utérotrophique (activité de l'œstradiol : 100). Nous avons rappelé (en caractère gras) les activités œstrogènes de certains dérivés A-nor mesurées antérieurement chez le Rat et comparées à celle de l'œstrone ([2]). Toutes ces données correspondent bien, comme on peut le voir, avec les interactions constatées *in vitro*. On notera que le passage de la série A-nor à la série A.19-dinor paraît augmenter l'affinité et l'activité.

Enfin, l'estérification des éthynyl-carbinols, comme dans le cas de l'« Anordrin » (mélange de n° 10 et 12), empêche la fixation sur le récepteur sans modifier l'activité *in vivo*, ce qui est prévisible puisque les esters sont en général facilement clivés dans l'organisme.

(*) Séance du 6 juin 1977.

(1) *Voir* M. MINSSEN et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 61 et mémoires suivants.

(2) G. PINCUS, V. K. BANIK et J. JACQUES, *Steroids*, 1964, p. 661.

(3) S. L. STEELMAN et D. J. PATANELLI, *Proceedings of the Second Inter. Congress on Hormonal Steroids* (*Excepta Medica, Intern. Congr.*, sér. n° 132, 1966, p. 559).

(4) M. MINSSEN, M. J. BRIENNE et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 814.

(5) Ku Chih-Ping, Chu Ming-Kang, Chiang Hsin-Chüan, Chao Shih-Hsing, Pang Ta-Wei et Tsou Kang, *Scientia Sinica*, 18, 1975, p. 262.

(6) J.-Cl. Gasc, Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M., 1967; *voir* également Brevet français n° 1479 241, Roussel-Uclaf, 1967.

(7) J. F. Biellmann et M. Rajic, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 441.

(8) H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1950.

(9) M. Minssen-Guette, J. Jacques, R. Rettenmaier, F. S. Waksmunski, D. B. R. Johnston et T. B. Windholz, *J. Med. Chem.*, 12, 1969, p. 388.

(10) J. Jacques, M. Minssen, D. Varech et J. J. Basselier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 77.

(11) J. P. Raynaud in *Actualités Pharmacologiques* (J. Cheymol, J. R. Boissier, P. Lechat), Masson et Cie, Paris, 1977, p. 49-64.

(12) On utilise la diméthyl-17.21 19-nor prégnadiène-4.9 dione-3.20 (R 5020) pour les progestogènes et l'hydroxy-17 β méthyl-17 α estratriène-4.9.11 one-3 (R 1881) pour les androgènes.

(13) B. L. Rubin, S. A. Dorfman, L. Black et R. T. Dorfman, *Endocrinology*, 49, 1951, p. 429-439.

Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcellin-Berthelot,*
75231 *Paris Cedex* 05;

et

Centre de Recherches Roussel-Uclaf,
102, *route de Noisy,*
93230 *Romainville.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calculs sur images* X *de corrosion des vitraux, des taux d'élimination par élément, entre la surface corrodée et le verre intact sous-jacent.* Note (*) de **Martha Spitzer-Aronson,** présentée par M. Ivan Peychès.

Le problème des corrosions, les anciennes et celles pratiquement stoppées sous les diverses restaurations de vitraux en Europe, ont conduit ici à une nouvelle méthode d'étude non-destructive et répétitive. Elle permet d'évaluer le taux d'élimination des éléments et de comparer des observations faites à des dates successives, sur une série d'échantillons spéciaux. On décrit les choix, du traitement électronique d'images X digitalisées, de plusieurs surfaces d'isoconcentration par élément, d'accumulation dans une mémoire des informations X.

A new, non-destructive, repetitive method for studying corrosion — old corrosion and that which was almost stopped under the various old stained glass restorations done in Europe — is presented. It allows us to evalute the elimination rate of the elements and compare the successive measures performed on a special sample series. The choices are described: of the electronic treatment done on the digitalized X *images; of the various iso-concentration surfaces by element; and concerning the storage of the* X *signals into a memory.*

Les recherches par des méthodes physiques des structures complexes des verres rouges et verts au cuivre, d'un grand nombre de vitraux médiévaux, nous ont conduite à essayer d'autres innovations. Ainsi, par études concomitantes et successives à la microsonde électronique à rayons X et au microscope optique, nous avions mis au point une méthode ponctuelle, atteignant le micron, permettant de comparer d'un bord à l'autre du verre les variations de teneur des éléments entre eux et avec les variations de couleur [([10])-([12])].

De nombreux chercheurs de disciplines variées ont étudié la corrosion des verres modernes [([4])-([6])], anciens [([1])-([2])] et des vitraux [([7])-([9])].

Ici — dans le cadre d'une étude de vitraux allemands et de leur corrosion [S. Dyonis, Esslingen ([3])] — on décrit les essais avec un appareil récent (« Elscint ») qui digitalise l'image X sur matrice de 10 000 points et mémorise. La figure 1 donne des parties d'images MEB (microscope électronique à balayage) qui couvrent la même zone corrosion-verre intact sous-jacent. On étudie ci-après les réponses calcium et potassium.

TABLEAU

	x	y	u	x'	y'	u'	R (%)	1−R (%)
Ca	99 320	2 743	36.2	13 020	1 749	7.44	21	79
K	118 900	2 794	42.5	10 400	843	12.3	29	71

Calcium : Ca est l'image (G × 333) MEB en photons $Ca-k_\alpha$. On obtient l'image Ca′ (G × 500) du verre intact en sélectionnant l'intensité maximale et en éliminant les autres intensités. Un compteur donne sur ordre, soit x = nombre de coups, soit y = nombre de points; $u = x/y$ représentant le nombre de coups par point (tableau). Sur l'image Ca″ de surface corrodée (obtenue en sélectionnant l'intensité minimale et en éliminant

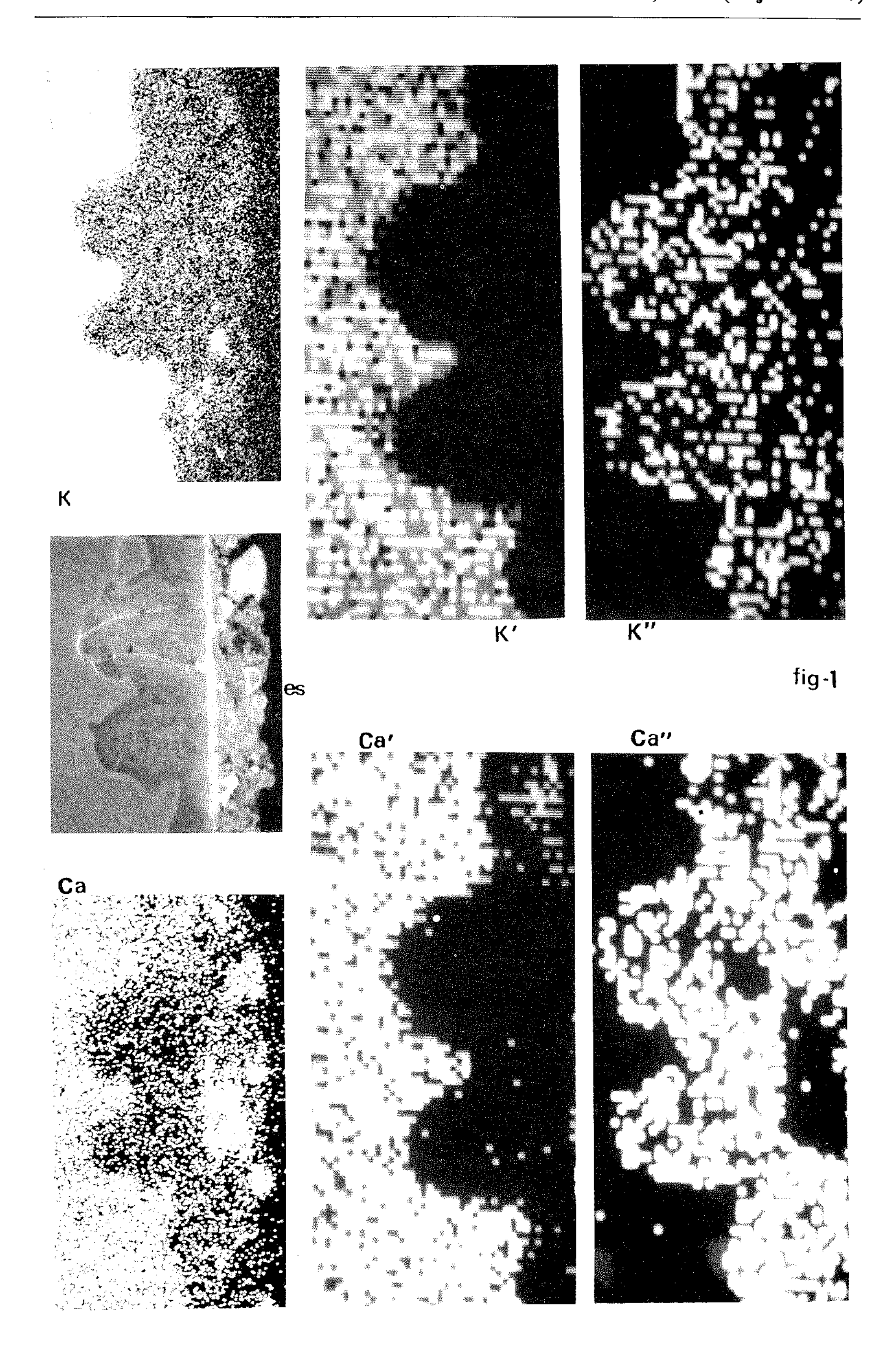


fig-1

les autres) on note respectivement $x' =$ nb. cp.; $y' =$ nb. pt.; $u' = x'/y'$ le nb. cp./pt. Le rapport $R = u'/u$ donne le pourcentage de calcium resté; 1-R, celui éliminé par corrosion.

Potassium : K, K′, K″, se rapportent aux photons $K - k_\alpha$; **es** concerne les électrons secondaires.

CONCLUSIONS. — Cette méthode de calcul par élément et par surface, du rapport corrosion-verre intact sous-jacent, est : non-destructive et répétitive (garde d'échantillon intact et des informations X); précise (statistique meilleure sur surface que par point); adaptée à la pluralité des causes et formes de corrosion : la composition (calcul par élément); la « subsurface », ses limites de microporosité ([6]), les Griffith flaws ([5]), (par les surfaces d'isoconcentration confrontées aux informations d'électrons secondaires ou superposées pour le rapport de migration K+/Na+ ([4]); adaptée aux préoccupations et techniques actuelles : connaissance fondamentale des vitraux, industrie du verre, corrosion accélérée en laboratoire.

(*) Séance du 6 juin 1977.

([1]) I. PEYCHÈS, CIV, Bruxelles, 1965.
([2]) A. WINTER, CIV, Bruxelles, 1965.
([3]) H. WENTZEL, *Deutscher V. Kunstwiss.*, 1958.
([4]) A. SENDT, *Glasstechn. Ber.*, 37, 1964, p. 116.
([5]) A. A. GRIFFITH, *Phil. Trans.*, A 221, 1920, p. 163.
([6]) W. A. WEYL, *J. Non-Chryst. Sol.*, 19, 1975.
([7]) R. G. NEWTON, *Verres Réfract.*, 30, 1976.
([8]) J. M. BETTEMBOURG, *Verres Réfract.*, 30, 1976.
([9]) M. PEREZ, *Verres Réfract.*, 29, 1975, p. 2.
([10]) M. SPITZER-ARONSON, *Verres Réfract.*, 31, 1977, p. 26.
([11]) M. SPITZER-ARONSON, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1437.
([12]) M. SPITZER-ARONSON, *Verres Réfract.*, 29, 1975, p. 31.

Laboratoire
de Physique Corpusculaire,
Collège de France,
11, *place Marcellin-Berthelot,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. – *Détermination expérimentale de grandeurs interfaciales entre alliage fer-carbone et laitier liquides.* Note (*) de **Jean-Louis Bretonnet, Louis-Didier Lucas** et **Michel Olette**, présentée par M. Raimond Castaing.

La tension interfaciale entre alliage fer-carbone et laitier liquides (système CaO-Al_2O_3-SiO_2) à l'équilibre est déduite de la mesure de l'angle visible à leur contact, le laitier sous forme d'une goutte lenticulaire étant maintenu à la surface du bain métallique par un dispositif d'ancrage. L'ensemble des résultats montre que, pour un rapport $Al_2O_3/CaO \sim 1$, l'augmentation de SiO_2 dans le laitier provoque un abaissement de la tension interfaciale, d'autant moins prononcé que le métal contient plus de carbone. Pour un fer saturé en carbone, la tension interfaciale reste sensiblement constante quelle que soit la teneur en SiO_2 du laitier.

The interfacial tensions of molten iron-carbon with molten slags containing SiO_2, CaO *and* Al_2O_3 *at* 1600°C *were determined from visible angle measurements on slag drops maintained in contact with the surface of liquid melt. With a constant* (1/1) Al_2O_3/CaO *ratio, an increase of* SiO_2 *from* 0 *to* 40 wt % *causes a decrease of the interfacial tension. This effect is less pronounced as the carbon content of the metal is increased. At carbon saturation, the interfacial tension is practically independent of the* SiO_2 *content of the slag.*

L'objectif de ce travail est de mesurer des grandeurs interfaciales intéressant les processus sidérurgiques. La méthode utilisée consiste à observer en lumière visible une goutte de laitier déposée et maintenue par un système d'ancrage sur un bain métallique dont la surface est suffisamment large. Le dispositif expérimental et le mode opératoire ont été exposés

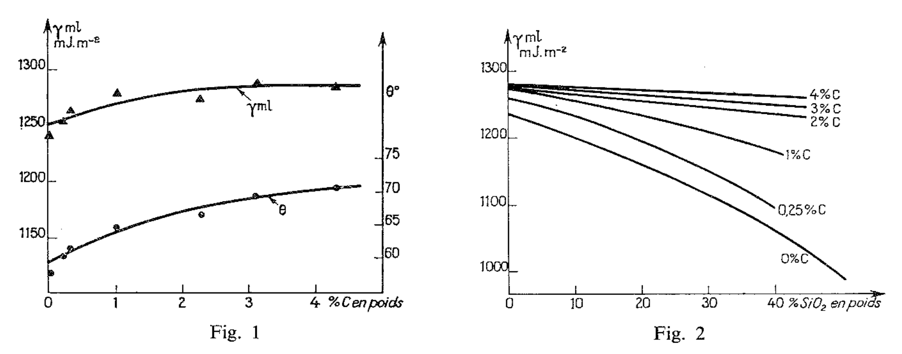


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Propriétés interfaciales du système alliages fer-carbone/laitier 50 % CaO, 50 % Al_2O_3 vers 1 600°C.

Fig. 2. — Tension interfaciale γ_{ml} entre alliages fer-carbone et laitiers CaO-SiO_2-Al_2O_3

dans une Note précédente ([1]). Rappelons que l'image de la goutte éclairée par l'arrière est relevée au moyen d'un appareil photographique. Lorsque les valeurs de la tension superficielle γ_m du métal et celle γ_l du laitier sont connues, la tension interfaciale γ_{ml} métal-laitier à l'équilibre peut être déduite de la mesure de l'angle visible α, à l'aide de la relation

$$\gamma_{ml}^2 = \gamma_m^2 + \gamma_l^2 - 2\gamma_m \gamma_l \cos \alpha.$$

Ceci suppose que la surface libre du métal reste bien horizontale jusqu'à l'arête circulaire de la goutte. La validité de cette hypothèse a été examinée théoriquement par Gaye ([2]). Les résultats obtenus montrent que, dans le cas de nos expériences, la déformation du support liquide est faible et que les corrections à apporter à la valeur de l'angle visible α sont inférieures aux incertitudes expérimentales.

TABLEAU

Alliage (% C en poids)	Composition du laitier % en poids: SiO_2	CaO	Al_2O_3	FeO	Angle (**) visible initial α_i °	Angle visible à l'équilibre α_e °	Angle de contact à l'équilibre θ_e °	Unités ($mJ.m^{-2}$): Tension interfaciale γ_{ml}	Travail d'adhésion W_a	Coefficient d'étalement E
0,19	0	49,8	50,2	–	39	40,2	60,4	1 253	1 103	–235
0,31	0	49,8	50,2	–	44	41,3	61,8	1 263	1 092	–246
0,30	4,5	49,8	45,7	–	42	41,2	60,8	1 267	1 056	–234
0,30	9,1	45,6	45,3	–	40	40	58,5	1 258	1 033	–211
0,29	16,8	41,8	41,4	–	36,4	36,4	50,8	1 225	1 004	–164
0,26	27,7	34,0	36,9	1,4	19	25,5	36,8	1 148	973	– 73
0,28	29,3	37,7	31,6	1,4	25	29,6	42,6	1 162	960	–100
0,19	34,7	40,7	23,5	1,1	25,5	28,5	42,2	1 112	1 005	– 99
0,43 (*)	48,9	25,5	25,1	0,5	27,3	26,0	36,6	1 106	858	– 66
0,28	39,0	57,5	2,5	1	33,5	33,2	50,4	1 097	1 036	–146
0,23	40,4	53,9	5,0	0,7	22,5	30,2	44,7	1 098	981	–109
1,02	0	49,4	50,6	–	46,5	43,6	64,8	1 278	1 087	–251
0,98	4,0	–	–	–	44,4	42,4	62,5	1 272	1 049	–247
1,02	3,1	44,7	52,2	–	46	45,6	66,6	1 304	1 023	–283
0,92	14,8	40,5	44,0	0,7	44	42,4	60,8	1 269	967	–221
0,97	30,7	42,0	26,0	1,3	27	35	50,7	1 168	960	–144
0,89	33,2	53,3	12,6	0,9	29	35,4	51,2	1 162	945	–145
0,90 (*)	29,9	30,5	38,9	0,7	43,5	43,3	60,2	1 247	858	–198
0,87 (*)	40,6	29,7	29,1	0,6	43,5	42,4	58,1	1 220	806	–174
2,28	0	49,4	50,6	–	45,5	42	63,1	1 246	1 082	–256
2,28	0	49,4	50,6	–	48	47,7	69,9	1 307	1 021	–317
2,05	2,0	48,5	48,5	0,9	47	42,2	62,9	1 251	1 065	–251
2,23	4,0	42,4	53,0	0,5	53	48	69,5	1 312	989	–307
2,06	11,0	40,4	48,3	0,3	45	45	64,7	1 282	969	–255
1,94 (*)	19,8	40,4	39,6	0,2	38	39,5	56,8	1 246	978	–190
1,96	35,6	56,8	6,3	1,3	50	46	67,9	1 277	1 029	–295
1,98	37,8	39,6	21,6	0,9	41	44,8	63,2	1 233	880	–224
1,91	37,8	39,6	21,6	0,9	–	44,8	63,7	1 200	878	–226
1,89 (*)	43,0	56,0	1,0	0	45	45	64,7	1 225	925	–243
1,85 (*)	43,0	56,0	1,0	0	46	46	65,9	1 234	916	–252
1,98 (*)	41,5	48,0	10,2	0,3	–	43,5	61,6	1 225	894	–212
1,90 (*)	41,5	39,3	19,1	<0,1	45	46	64,6	1 247	871	–233
3,10	0	49,6	50,4	–	53,6	47	69,3	1 287	1 028	–310
3,10	1,3	48,5	48,5	1,7	50	46	67,9	1 277	1 029	–295
3,07	4,3	44,3	50,7	0,7	47	46	67,3	1 279	1 007	–285
3,07	7,8	41,8	49,7	0,7	46	48,8	70	1 306	954	–304
2,82 (*)	11,3	44,6	44,1	<0,1	43,8	42,8	62,3	1 261	1 000	–236
2,74 (*)	20,0	40,0	40,0	–	46	46	64,9	1 299	920	–248
2,73 (*)	41,5	47,5	10,8	0,2	44,5	44,5	63	1 223	884	–222
2,92 (*)	37,6	50,1	12,3	0	59	51,8	71,6	1 283	819	–287
4,30	0	50,2	49,8	–	62	48	70,8	1 284	1 016	–322
4,17	3,9	49,4	46,0	0,8	49	45,2	66,7	1 256	1 018	–280
4,35	6,6	42,6	50,0	0,8	52	47	68,4	1 273	980	–290
4,42	6,7	41,5	51,7	0,1	51	46,7	71,9	1 298	986	–284
4,26	13,4	–	–	–	–	49,1	69,7	1 291	910	–290
3,70 (*)	11,3	43,1	45,3	0,3	48	44,5	64,5	1 267	982	–254
4,02 (*)	19,8	40,5	39,7	0	50	48	67,3	1 315	901	–267
3,80 (*)	41,8	47,9	9,8	0,5	50,5	50,5	70,3	1 262	830	–276

(*) Alliage à l'équilibre sous atmosphère de CO (P_{CO} = 1 atm).
(**) Angle visible immédiatement après contact laitier-alliage.

Cette méthode indirecte convient très bien lorsque les phases en présence sont proches de l'équilibre thermodynamique.

Après avoir étudié la tension interfaciale entre fer pur et laitier du système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ (1), notre choix s'est porté sur la détermination de grandeurs interfaciales entre des alliages fer-carbone et des laitiers $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ à teneur en SiO_2 variable.

Les premiers essais ont été entrepris à 1600°C avec le laitier $Al_2O_3\text{-}CaO$ dans un rapport voisin de l'unité. On constate que la variation de la teneur en carbone de 0 à 4,2 % provoque un faible accroissement de la tension interfaciale (3,6 %), surtout sensible entre 0 et 1 % de carbone (*fig.* 1), ainsi qu'une augmentation de l'angle de raccordement de 54 à 71°.

L'influence de la teneur en silice du laitier sur les propriétés interfaciales métal-laitier est résumée dans le tableau. Quelques difficultés ont dû être surmontées, lorsque les essais ont été effectués aux fortes concentrations de carbone dans l'alliage et de silice dans le laitier. Le transfert de matière qui a lieu à l'interface entre la phase métallique et le laitier liquide peut être représenté par la réaction suivante :

$$SiO_{2\,(\text{laitier})}+2\underline{C} \rightarrow \underline{Si}+2CO^{\uparrow}.$$

La réaction due aux mouvements induits par les variations de concentration à l'interface était violente et la turbulence qui en résultait rendait problématique le maintien de la goutte dans le champ de visée; il était alors nécessaire de travailler sous une pression partielle de CO bien définie (P_{CO} = 1 atm) après avoir introduit dans l'alliage métallique la quantité de silicium nécessaire pour que le système soit dans un état aussi voisin que possible de l'équilibre thermodynamique.

L'ensemble des résultats montre que la diminution de la tension interfaciale corrélative à l'augmentation de la silice dans le laitier est moins prononcée pour les fortes teneurs en carbone de l'alliage (*fig.* 2). Pour un fer saturé en carbone, la tension interfaciale reste sensiblement constante, quelle que soit la teneur en silice du laitier (de 0 à 40 % en poids). La variation de l'angle de raccordement suit à peu près la même loi que la tension interfaciale. Il semble que la présence de carbone dans le métal fasse perdre à la silice dans le laitier son caractère tensio-actif, c'est-à-dire la tendance à l'étalement, donc au mouillage du métal par le laitier. Dans le tableau sont inscrites les valeurs du travail d'adhésion $W_a = \gamma_m+\gamma_l-\gamma_{ml}$ et du coefficient d'étalement $E = \gamma_m-\gamma_l-\gamma_{ml}$.

Les résultats proposés pour l'angle de raccordement et la tension interfaciale diffèrent peu de ceux obtenus antérieurement par mesure de l'angle immédiatement après contact de la goutte de laitier avec le métal [(3), (4)] ou par observation par rayons X d'une goutte de métal à moitié immergée dans le laitier (5). Par contre des valeurs relatives à la tension interfaciale fonte à 4,3 % C-laitier $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ à 50 % SiO_2 publiées récemment (6) sont nettement plus élevées (γ_{ml} compris entre 1 400 et 1 550 $mJ.m^{-2}$).

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) J. L. Bretonnet, L. D. Lucas et M. Olette, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1169.
(2) H. Gaye, Rapport I.R.S.I.D., PCM.75-N.11, 1975.
(3) A. Adachi, K. Ogino, T. Suetaki et T. Saito, *Tetsu to Hagane*, 51, n° 10, 1965, p. 1857.
(4) K. Mukai, T. Kato et H. Sakao, *Tetsu to Hagane*, 59, n° 1, 1973, p. 55.
(5) V. G. Baryshnikov, A. A. Deryabin, S. I. Popel et A. M. Panfilov, *Zh. Fiz. Khim.*, 46, n° 7, 1972, p. 1843.
(6) K. Ogino, S. Hara, A. Adachi et H. Kuwata, *Tetsu to Hagane*, 59, n° 1, 1973, p. 28.

Département de Physicochimie métallurgique,
Institut de Recherches de la Sidérurgie française,
Station d'Essais,
57210 *Maizières-lès-Metz.*

CATALYSE. — *Activité catalytique de l'ion* Co^{3+} *dans un environnement octaédrique pour l'oxydation du méthane.* Note (*) de **Louis-René Le Coustumer, Jean-Pierre Bonnelle, Jean Loriers** et **Françoise Clerc,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les activités de plusieurs solides possédant tous les ions Co^{3+} dans un environnement octaédrique sont comparées lors de l'oxydation totale du méthane. On constate qu'après un traitement oxydant à 500°C, pendant une quarantaine d'heures, les activités intrinsèques sont très semblables. L'activité d'un ion Co^{3+} de surface est donc très peu sensible aux propriétés de la matrice-support dans la mesure où il se trouve dans un site octaédrique.

Oxides Co_3O_4, $LnCoO_3$ (Ln = La, Nd), *all containing ions* Co^{3+} *octahedral sites are used to oxidize methane. Their catalytic activities are compared after a pretreatment in oxygen at* 500°C *for forty hours. In these conditions, the intrinsic activities of all oxides studied are very close.*

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les échantillons de $LnCoO_3$ (Ln pouvant être La ou Nd) sont préparés de deux façons :

— la première, selon la technique classique d'élaboration des matériaux céramiques [(1), (2)], en partant d'un mélange de sels contenant les différents cations en proportions stœchiométriques (oxalate de lanthanide et éventuellement de strontium, acétate de cobalt) que l'on soumet à des traitements thermiques de 500 à 950°C par paliers entrecoupés de broyages répétés;

— la deuxième, par la coprécipitation des lanthanides et du cobalt en solution nitrique au moyen de la triéthylamine (3), ce qui fournit un mélange intime et très réactif. La décomposition de ce précipité par chauffage à l'air conduit au composé de structure pérovskite dès 600°C environ. Des recuits à températures plus élevées (jusqu'à 900°C et plus) permettent l'obtention d'échantillons d'aire spécifique variable.

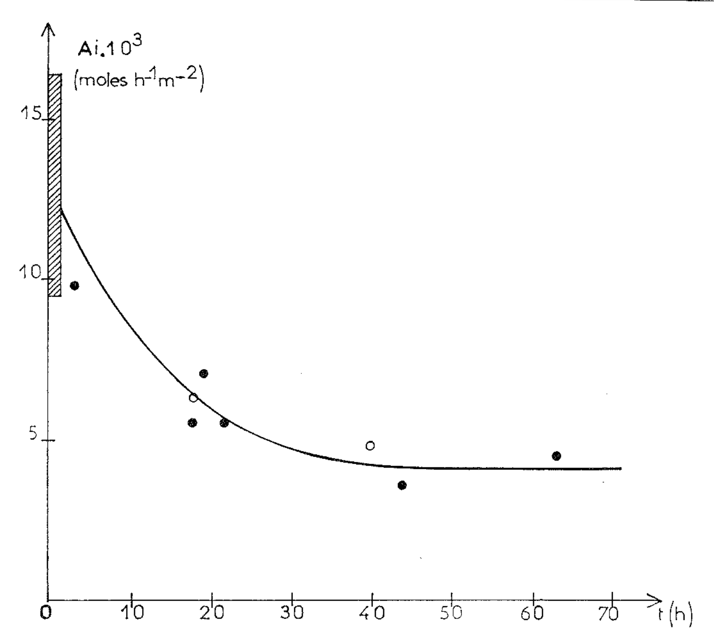
Les échantillons de Co_3O_4 sont obtenus par décomposition thermique à 400°C d'un carbonate de cobalt, puis traités à différentes températures plus élevées selon un processus déjà décrit [(4), (5)].

Les activités catalytiques sont réalisées avec la même technique dite du microréacteur différentiel [(6), (7)]. Pour l'étude de l'activité de l'oxyde de cobalt pur, les échantillons étaient traités dans le microréacteur à 400°C pendant 15 h sous mélange réactionnel (7). L'activité mesurée était alors stable et cela pour divers échantillons du même solide de départ. Dans le cas des composés $LnCoO_3$, on constate une dispersion importante des résultats si l'on utilise la même procédure. Aussi, nous avons modifié notre mode de stabilisation du solide par chauffage sous oxygène sec à 500°C pendant une quarantaine d'heures pour atteindre un palier d'activité comme le montre la figure. L'activité est alors tout à fait reproductible pour tous les solides testés.

Les caractéristiques cinétiques de la réaction restent sensiblement les mêmes que celles obtenues précédemment avec l'oxyde de cobalt Co_3O_4 [(6), (7)] : les ordres respectifs par rapport au méthane et à l'oxygène sont 0,9 et 0,15. L'énergie d'activation reste comprise entre 22 et 26 $kcal.mole^{-1}$.

Le tableau permet la comparaison de plusieurs solides de préparation, de composition et d'aire spécifique variables. Les activités intrinsèques sont alors comparées à 440°C [(5), (7)] sous la pression partielle de 0,96 atm pour l'oxygène et 0,04 atm pour le méthane.

DISCUSSION. — La principale remarque à faire concerne la très faible variation de l'activité intrinsèque pour tous les solides traités (activité $3{,}4 \pm 1{,}2.10^{-3}$ moles $CO_2.h^{-1}.m^{-2}$). Cette information tout à fait surprenante, *a priori*, peut s'interpréter aisément si on considère



Variation de l'activité catalytique en fonction du temps de prétraitement à 500°C sous oxygène.
○ Nd CoO_3 coprécipité (A.S. = 0,7 m^2/g), ● $LaCoO_3$ mélange (A.S. = 0,8 m^2/g)

que l'activité est pratiquement liée exclusivement au nombre d'ions Co^{3+} à la surface de ces solides. Dans la structure spinelle Co_3O_4 et pérovskite $LnCoO_3$, les ions Co^{3+} sont dans un environnement octaédrique ([8]). Un calcul de l'aire cristallographique de cet ion, en tenant compte des contributions des plans de plus grande densité, conduit à 19Å^2 pour Co_3O_4 et 22 Å^2 environ pour les composés $LnCoO_3$, ce qui va bien dans le sens d'une même activité pour tous les solides étudiés.

Nos principaux travaux sur l'oxyde de cobalt Co_3O_4 ([4]) et les spinelles mixtes $Co_{3-y}Al_yO_4$ ([5]) montraient bien le rôle déterminant joué par les ions Co^{3+}, mais faisaient

TABLEAU

Propriétés catalytiques d'oxydes mixtes à base de cobalt préparés dans différentes conditions

Solide	Préparation	T°C	A.S. m^2/g	$A_i \times 10^3$ (moles $CO_2 . h^{-1} . m^{-2}$) à 440°C
$LaCoO_3$	Mélange	950	0,8	4,0 ± 1
$LaCoO_3$	Coprécipité	600	8,4	2,2 ± 0,6
		700	5,2	3,1 ± 0,6
$NdCoO_3$	Coprécipité	700	3,8	2,2 ± 0,6
		900	0,7	4,5 ± 1
$La_{0,8}Ce_{0,2}CoO_3$	Coprécipité	700	7,6	3,3 ± 0,6
$La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$	Mélange	900	3,5	2,5 ± 0,6
Co_3O_4	Carbonate	570	5	4,6 ± 0,6
		700	3,7	4,0 ± 0,6

intervenir également la présence de défauts. Il semble donc que le prétraitement à 500°C sous oxygène, pendant une quarantaine d'heures pour ce type d'oxyde, rende l'effet de la non-stœchiométrie de Co_3O_4 ([4]), $LnCoO_3$, $NdCoO_3$ ainsi que des inductions de valence par Sr et Ce [([1]), ([2]), ([9])] inopérant ou du moins très faible. A température de prétraitement plus basse, la structure superficielle des composés $LnCoO_3$ est probablement moins bien définie car ces solides sont très sensibles aux pressions partielles d'eau ([10]) et de gaz carbonique ([11]); ce qui peut expliquer la dispersion des résultats pour différents échantillons du même composé (*voir* zone hachurée de la figure).

En conclusion, nous pensons qu'il est possible de définir une activité intrinsèque d'un ion Co^{3+} de surface sur une matrice où, en principe, il se trouve dans un environnement octaédrique. La présence de défauts ([12]) peut évidemment modifier cette activité ([13]), mais l'étude de leur contribution est rendue difficile par la non-reproductibilité des mesures sur les composés $LnCoO_3$ non stabilisés. Un autre point important est la nécessité de préparer des solides de grande aire spécifique pour accroître l'activité par unité de masse (paramètre important pour des applications industrielles éventuelles). Ceci peut être obtenu de deux façons :

– synthèse réalisée à basse température;

– introduction d'éléments de valence différente (strontium, cérium, etc.) qui ont tendance à limiter le grossissement des grains de catalyseur [([14]), ([15])].

(*) Séance du 6 juin 1977.

([1]) G. H. JONKER et J. H. VAN SANTEN, *Physica*, 19, 1965, p. 120.
([2]) J. SCHRÖDER, *Z. Naturforschg*, 17 *b*, 1962, p. 346.
([3]) P. GIBART, M. ROBBINS et A. B. KANE, *J. Crystal Grouth*, 24/25, 1974, p. 166.
([4]) L. R. LE COUSTUMER, A. D'HUYSSER et J. P. BONNELLE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 989.
([5]) L. R. LE COUSTUMER, J. P. BONNELLE et J. P. BEAUFILS, *J. Chim. Phys.*, 6, 1975, p. 756.
([6]) J. E. GERMAIN, P. SPENDER et J. P. BEAUFILS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3158.
([7]) J. F. BAILLY-LACRESSE, M. GUILBERT, A. D'HUYSSER, F. MORIAMEZ et J. P. BEAUFILS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1073.
([8]) J. B. GOODENOUGH et J. M. LONGO, *Landolt Bornstein*, III, 4, New York 1970.
([9]) G. H. JONKER, *Philips Res. Rep.*, 24, n° 1, 1969.
([10]) P. M. RACCAH et J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.*, 155, 1967, p. 932.
([11]) M. P. ROSYNEK et D. T. MAGNUSON, *J. Catal.*, 46, 1977, p. 402.
([12]) T. KUDO, M. OBAYASHI et T. GEJO, *J. Electrochem. Soc.*, 122, n° 2, 1975, p. 159.
([13]) R. J. VOORHOEVE, J. P. REMEIKA et L. E. TRIMBLE, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 272, 1976, p. 3.
([14]) A. P. BELOUSENKO, I. I. SPIVAK, V. P. VYSKREBTSEV, O. F. VELINA et V. D. LAZARENKO, *Ogneupory*, 1, 1975, p. 53.
([15]) R. R. SUCHOMEL, R. S. COOK, M. F. BERARD et O. HUNTER, *J. of Nucl. Nat.*, 61, 1976, p. 99.

L.-R. L. C. et J.-P. B. :
Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Surfaces, Université des Sciences et Techniques de Lille, E.R.A. n° 458,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve-D'Ascq;*

J. L. et F. C. :
Laboratoire de Physicochimie des Matériaux par Techniques avancées, E.R. n° 211 *C.N.R.S.*,
1, *place Aristide-Briand*,
92190 *Meudon-Bellevue.*

PHOTOCHIMIE. – *Les processus primaires photochimiques des molécules polyatomiques.*

Note (*) de **William Albert Noyes** Jr., Correspondant de l'Académie des Sciences.

Le processus primaire comprend dissociation des molécules absorbantes, fluorescence, passage des molécules absorbantes d'un état électronique à un autre, réactions de ces molécules avec d'autres molécules, isomérisation. La somme de ces rendements doit être égale à l'unité.

The photochemical primary process may include dissociation to give either free atoms and free radicals or even complete molecules. It should be noted that a dissociation following absorption ends the primary process. It may also include fluorescence, cross-over from the initially formed excited electronic state to another, formation of adducts or polymers. The sum of the yields of these various possibilities should be a total primary yield of unity. Another process which may cause excited molecules to revert to the original ground states without emission of radiation is often poorly understood and may occur in some cases on the walls.

Pour comprendre à fond le processus primaire photochimique d'une molécule polyatomique, il faut mesurer les rendements par photon absorbé pour tous les événements auxquels les molécules absorbantes peuvent participer.

Discutons d'abord le problème de la fluorescence. La fluorescence a lieu si la molécule absorbante émet un photon de l'état excité formé par l'acte d'absorption. Dans un cas simple, la molécule absorbante émettrait un photon de la même énergie et donc avec la même longueur d'onde que les photons absorbés. Toutefois une molécule excitée peut perdre (ou même gagner) de l'énergie de rotation ou de vibration tout en restant dans le même état électronique. Ces émissions seraient comprises dans la définition de la fluorescence.

La mesure de la fluorescence est parfois difficile, car la lumière est émise dans tous les sens. Il s'agit de mesurer une partie bien définie du total de façon à ce qu'on puisse obtenir le rendement total. Si possible il faut avoir un étalon qui a été mesuré avec beaucoup de soin. Heureusement le rendement de la phosphorescence du biacétyle a été mesuré avec beaucoup de soins [(1), (2)] et ensuite cette phosphorescence a été comparée avec beaucoup de soins à la fluorescence du benzène (3). Nous allons discuter les processus primaires de plusieurs composés aromatiques et la fluorescence du benzène qui a un rendement de 0,18 sous une pression de 20 Torr et à température ambiante peut servir comme étalon secondaire.

L'erreur principale en mesurant la fluorescence est due à ce qu'on appelle « l'erreur d'autour du coin ».

En fait, si l'on se sert d'une cellule en forme de T et si la fluorescence est mesurée au bout d'un tube à angle de 90° de la direction de la lumière incidente, la cellule photomultiplicatrice risque de mesurer une fraction très variable de la lumière émise. Cette erreur a pu être presque éliminée (3) et la valeur du rendement de la fluorescence du benzène à 253,6 nm est probablement valable à 0,03 près.

Dans le tableau suivant on voit les rendements des fluorescences de cinq composés aromatiques assez simples.

La seconde mesure à discuter est celle du rendement de molécules à l'état triplet en partant de photons incidents qui donnent par absorption des molécules excitées à l'état singlet. Cette mesure est parmi les plus difficiles et nous pouvons dire avec beaucoup

TABLEAU

Données photochimiques de certains composés aromatiques

Le rendement triplet de benzène a été basé sur 0,20 comme rendement de la phosphorescence du biacétyle. La valeur 0,15 pourrait dans ce cas être plus exacte. Nous avons discuté les valeurs dont on pourrait se servir, mais pour le moment la question n'est pas résolue.

Composé	Longueur d'onde	Q_f (fluor)	Rendement triplet	Somme $Q_f + \varnothing_{trip}$
Benzène	266,8 bn	0,22	0,56	0,78[a]
Toluène	266,8	0,30	0,59	0,89
o-Xylène	271,0	0,42	0,64	1,06
m-Xylène	273,5	0,34	0,64	0,98
p-Xylène	214,8	0,49	0,66	1,14

de vérité qu'une méthode très satisfaisante n'existe pas. On peut dire, d'accord avec Sir George Porter ([5]), qu'une bonne méthode serait basée sur la mesure par voie spectroscopique de la concentration des molécules à l'état triplet. Seulement il n'existe pas un étalon qui puisse servir à résoudre ce problème. Néanmoins vers la limite supérieure des régions d'absorption vers 260 nm pour les composés en question, nous avons raison de croire que les sommes des rendements de la fluorescence et des rendements de l'état triplet doivent être très près de l'unité. On discutera ce problème avec un peu plus de soin dans quelques paragraphes.

Le tableau donne des rendements de l'état triplet en se servant comme étalon de la phosphorescence du diacétyle excité près de sa bande (O.). Q_p a la valeur 0,20.

La question du benzène doit être mentionnée car au lieu de 0,20 qui semble être la meilleure valeur pour les autres composés, la valeur pour le benzène paraît être 0,15, le rendement de phosphorescence du biacétyle excité à 435,8 nm. Il faut noter qu'à cause de sa grande symétrie certaines transitions pour le benzène n'ont pas lieu. Pourtant la résolution de ce problème n'est pas très satisfaisante [([6]), ([7])].

Il a été reconnu depuis plusieurs années que le benzène s'isomérise photochimiquement. Plusieurs isomères du benzène sont en fait connus, mais le seul qui paraît nous intéresser le benzvalène est ([8]). Le rendement paraît être assez faible, mais en fait non seulement le benzvalène est formé photochimiquement du benzène, mais il revient au benzène par une réaction photochimique sensibilisée par le benzène. Nous laissons de côté la question de stabilité thermique car la question n'a pas reçu pour le moment une réponse définitive. Pour des raisons plus ou moins évidentes le rendement par photon absorbé de l'isomère n'est pas connu. Néanmoins on peut dire que pour les corps simples aromatiques, les rendements tendent vers zéro et quand l'état excité n'a pas d'énergie vibrationnelle et aussi vers une longueur d'onde incidente de 240 nm. La question se pose vers 240 nm si la photodécomposition des isomères n'est pas si rapide, si l'état stationnaire n'a pas une concentration presque nulle.

Donc nous pouvons dire qu'à la limite supérieure d'absorption dans cette région la fluorescence et l'état triplet sont les résultats principaux d'absorption de lumière par ces corps aromatiques simples. L'isomérisation a lieu aux longueurs d'onde entre 250 et 260 nm mais ou le rendement est très faible ou la décomposition des isomères donne des concentrations négligeables.

Pour ces réactions, les isomérisations ont lieu. L'*o*-xylène donne le *m*-xylène, le *m*-xylène donne l'*o*-xylène et le *p*-xylène, le *p*-xylène donne le *m*-xylène. Pour ces réactions, les formations de méthylbenzène et diméthylbenzvalène sont certaines.

Il faut dire que nous avons discuté la photochimie des molécules aromatiques à l'état gazeux. Malgré beaucoup de travaux, nombre de questions n'ont pas de réponses très satisfaisantes. A la limite supérieure de la région d'absorption, le problème est assez peu complexe, mais aux longueurs d'onde plus courtes plusieurs questions n'ont pas de réponse.

Des échanges de vue ont eu lieu avec le Dr. S. A. Lee. D'autre part la « Fondation Robert A. Welch » a accordé une aide financière importante qui a permis l'exécution des recherches décrites dans cette Note.

(*) Séance du 6 juin 1977.

(1) G. M. Almy et P. R. Gillette, *J. Chem. Phys.*, 11, 1942, p. 188.
(2) J. Calvert, H. W. Sidebottom, C. C. Badcock, B. R. Rade et E. K. Damon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3121.
(3) W. A. Noyes Jr., W. A. Mulac et M. S. Matheson, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 880.
(4) W. A. Noyes Jr. et K. E. Al-Ani, *Chem. Rev.*, 74, 1974, p. 19.
(5) T. S. Godfrey et G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 7.
(6) W. A. Noyes Jr. et D. A. Harter, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 2741.
(7) San Arde Lee, soumis à *J. Chem. Phys.*
(8) K. E. Wilzbach, A. L. Harkness et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1116.
(9) Kommandur, *J. Chem. Phys.*, 59, 1973, p. 2061.

Department of Chemistry,
University of Texas,
at Austin,
78712 *U.S.A.*

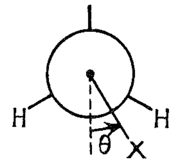
SPECTROCHIMIE. — *Étude des vibrations de cisaillement* $\delta(CH_2)$ *des groupes méthylène.* Note (*) de **Jean-Pierre Lère-Porte, Jacqueline Galsomias, Alain Bonniol** et **Jean Petrissans,** transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de vibration de quelques dérivés substitués de l'indanone-1 et de l'hexachlorobicyclo [2, 2, 1] heptène-2 sont interprétés pour la région 1 400-1 500 cm^{-1}. Les données analysées permettent de préciser l'influence d'une liaison C – X (X = Cl, Br, OH) sur la fréquence de la vibration $\delta(CH_2)$ d'un groupe méthylène placé en α.

The vibrational spectra of some 1-*indanone and hexachlorobicyclo* 2,2,1 *heptene derivates are investigated between* 1,400 *and* 1,500 cm^{-1}. *The analysed data allow us to define the* C – X (X = Cl, Br, OH) *bond influence on the bending mode frequency of an adjacent methylene group.*

Dans une série de mémoires publiés au cours de ces dernières années [(1), (5)], nous avons montré que la fréquence des vibrations de cisaillement $\delta(CH_2)$ d'un groupe méthylène placé en α d'un dipôle C–X (X = F, Cl, OH) dépend de l'orientation spatiale de ce dernier.

En fait, l'ensemble des données expérimentales analysées concerne des molécules où les dipôles ne peuvent se présenter que sous deux orientations différentes correspondant à des angles θ de 0 à 120° (*fig.*).



En vue de préciser l'incidence des groupes polaires sur les fréquences $\delta(CH_2)$, nous avons complété ces différentes données en examinant des molécules où les groupes C–X et les liaisons C–H voisines sont vis-à-vis (θ = 60°), disposition que l'on retrouve en particulier dans les cycles plans. Nos études ont porté sur des dérivés de l'indanone-1 et de l'hexachloro-bicyclo [2, 2, 1] heptène-2. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Indanone-1 et dérivés substitués. — Le spectre de l'indanone-1 (II *a*) présente quatre bandes d'absorption à 1 474, 1 464, 1 442 et 1 407 cm^{-1}. Les fréquences 1 474 et 1 464 cm^{-1}, peu modifiées par l'introduction des atomes d'halogène sur le cycle pentagonal, correspondent à des vibrations du noyau benzénique (6). Le doublet 1 442-1 407 cm^{-1} que l'on retrouve dans le spectre de la cyclopentène-2-one-1 (I) est associé aux vibrations $\delta(CH_2)$ des deux groupes méthylène. Les résultats des études antérieures [(1), (4)] nous conduisent à attribuer l'absorption de plus basse fréquence au méthylène placé en α du groupe carbonyle (8) et en conséquence celle de plus haute fréquence au méthylène en β. Par ailleurs, la similitude des fréquences relevées pour la cyclopenténone et les indanones d_0 et d_2 (II *b*) dénote l'absence de couplage des vibrations $\delta(CH_2)$.

Les indanones monohalogénées (II *c*, *d*) ne possèdent plus qu'un groupe méthylène. Outre les deux bandes caractéristiques du cycle benzénique, les spectres de ces composés présentent une absorption associée aux vibrations $\delta(CH_2)$ et qui se trouve déplacée de −6 ou −7 cm^{-1} par rapport à la bande correspondante de l'indanone non halogénée. Cet abaissement de fréquence est donc caractéristique de l'influence d'un dipôle C–X disposé en vis-à-vis par

I

II *a* – X, X′, X″ = H
b – X, X′ = D; X″ = H
c – X = Cl; X′, X″ = H
d – X, X′ = H; X″ = Br
e – X, X′ = Cl; X″ = H
f – X, X′ = Br; X″ = H

III *a* – X = (CH_2OH)
b – X = (CN)
c – X = Cl
d – X = Br
e – X = OH.

TABLEAU

Dérivés I, II, III. Fréquences des bandes d'absorption entre 1 400 *et* 1 500 cm^{-1}
(état dissous solvant CCl_4)

Composés	Fréquences associées au noyau beuzénique (cm^{-1})	Fréquences $\delta(CH_2)$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{(\delta CH_2)}$ (cm^{-1})
I	–	1 441 (69) 1 407 (44)	
II *a*	1 474 (44) 1 464 (65)	1 442 (69) 1 407 (36)	0
II *b*	1 473 (51) 1 464 (74)	1 441 (62) –	– 1
II *c* (*)	1 475 – 1 466 –	1 435 – –	– 7
II *d*	1 471 (69) 1 465 (69)	– 1 401 (46)	– 6
II *e*	1 476 (53) 1 467 (100)	1 429 (80) –	–13
II *f*	1 476 (64) 1 467 (87)	1 429 (97) –	–13
III *a* (**)	–	1 449 (33)	0
III *b*	–	1 449 (55)	0
III *c*	–	1 442 (61)	– 7
III *d*	–	1 443 (58)	– 6
III *e*	–	1 443 (58)	– 6

Les chiffres ( ) indiquent le coefficient d'extinction molaire apparent exprimé en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$.

(*) Coefficient d'extinction molaire apparent non déterminé.

(**) Le spectre de III *a* présente en outre une bande de faible intensité à 1 475 cm^{-1} associée au méthylène du groupement (CH_2OH) [5].

rapport à une liaison C–H. En outre, dans le cas, des dérivés gem-dihalogénés (II *e*, *f*), le déplacement de la bande d'absorption, double du précédent (-13 cm^{-1}), traduit bien la disposition éclipsée des groupes CX_2 et CH_2 et par suite l'existence de cycles plans apparemment non déformés [9].

DÉRIVÉS DE L'HEXACHLOROBICYCLO [2,2,1] HEPTÈNE-2. — Les études antérieures [[1], [2]] ayant montré que les dipôles C–X n'ont pratiquement aucune influence sur les fréquences $\delta(CH_2)$ des groupes méthylène placés en β, on peut considérer que l'absorption à 1 449 cm^{-1} relevée dans les spectres des composés III *a* et III *b* correspond à la vibration $\delta(CH_2)$ du méthylène en 6 non perturbé par des liaisons polaires. Dans ces conditions, l'examen du

tableau (composés III *c*, *d*, *e*) permet de constater que les déplacements des fréquences $\delta(CH_2)$ sous l'influence des dipôles placés en α du groupe méthylène sont ici encore de -6 ou $-7\ cm^{-1}$.

Nos différentes études conduisent donc aux résultats suivants :

Angle θ (cf. *fig.*)............	$\simeq 0$	$\simeq 60$	$\simeq 120$
$\Delta\upsilon_{\delta(CH_2)}$ (cm^{-1})...............	-2 ± 2 (*)	-7 ± 1	-20 ± 4 (*)

(*) Valeurs moyennes déduites des résultats obtenus en séries cyclohexanique (1) et linéaire (5) pour X=Cl, Br, OH.

Elles mettent en évidence une corrélation structure-fréquence de vibration $\delta(CH_2)$ utilisable à des fins analytiques.

(*) Séance du 2 mai 1977.

(1) J. Petrissans et J. Deschamps, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2575.
(2) J. Petrissans, C. Grimaud et J. Deschamps, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 1885.
(3) M. F. Grenier-Loustalot, F. Metras et J. Petrissans, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2743.
(4) M. F. Guimont, G. Pfister, F. Metras et J. Petrissans, *J. Mol. Struct.*, 33, 1976, p. 239.
(5) J.-P. Lère-Porte, J. Petrissans et S. Gromb, *J. Mol. Struct.*, 34, 1976, p. 55.
(6) L. Bardet, G. Fleury, R. Granger et C. Sablayrolles, *J. Mol. Struct.*, 3, 1969, p. 141.
(7) J. B. Lambert et F. R. Koeng, *Org. Magn. Res.*, 3, 1971, p. 389.
(8) L'absence de la bande à 1 407 cm^{-1} dans le spectre de l'indanone d_2 préparée par échange avec D_2O confirme cette attribution.
(9) Selon Lambert et Koeng (7), le cycle pentagonal de l'indanone-1 présente une légère distorsion que nous n'avons pu mettre en évidence dans le cas des dérivés halogénés.

Laboratoire de Chimie générale,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Efficacité des colonnes chromatographiques en régime non stationnaire en chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de **Bernard Devallez, Pierre-Yves Pennarun** et **Alain Pierre**, présentée par M. Gaston Charlot.

La première méthode de calcul présentée ici permet d'atteindre les valeurs locales de la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) à partir des valeurs mesurées de la HEPT à la sortie de la colonne chromatographique. La seconde méthode permet de calculer la largeur des pics et le facteur de résolution de deux pics adjacents. L'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux est très bon.

The first calculation method presented here allows us to reach local values of the plate height from experimental values of the HEPT obtained at the column outlet. The second method allows us to calculate the peak width and the resolution of two adjacent peaks. The agreement between the calculations and the experiments is very good.

RÉGIME STATIONNAIRE. — En régime stationnaire, la formule due à Giddings [(1), (2)] :

$$\text{(1)} \qquad H = \left(\frac{A_1}{u_S} + A_2 . u_S + \frac{A_3}{A_4 + A_5 . u_S} \right) . f + A_6 . j . u_S,$$

rend bien compte des variations de la hauteur mesurée H équivalente à un plateau théorique en fonction de la vitesse linéaire u_S du gaz vecteur à la sortie d'une colonne capillaire. Cette relation reste valable dans un grand domaine de vitesses u_S, les facteurs f et j tenant compte de la décompression dans la colonne.

A l'expression de H, on associe la relation qui donne la valeur locale h de la HEPT :

$$\text{(2)} \qquad h = \frac{A_1}{u} + A_2 . u + \frac{A_3 . u}{A_4 + A_5 . u} + A_6 . u,$$

où, cette fois, u désigne la vitesse locale du gaz vecteur.

Les coefficients A_1, A_2, A_3, ..., A_6 caractérisent l'ensemble soluté-colonne-gaz vecteur.

RÉGIME NON STATIONNAIRE. — 1° *Travaux antérieurs.* — L'efficacité des colonnes dans le cas d'une programmation de pression a fait l'objet de rares travaux datant de 1970 et de 1971 [(3), (4)]. Les méthodes approchées utilisées n'ont pas donné les résultats escomptés. Par exemple, si l'on compare les valeurs mesurées et les valeurs calculées du facteur de résolution de deux pics adjacents, l'écart varie entre 190 et 220 %.

2° *Méthodes proposées.* — (*a*) *Conditions expérimentales* (5). — Colonne capillaire remplie : longueur 9,7 m, diamètre intérieur 0,45 mm; support, chromosorb P, granulométrie, 125-160 μ; température, 50°C; solutés, *n*-heptane $R_f = 0{,}315$; méthyl-3 hexane $R_f = 0{,}374$; gaz vecteur, azote; rapport, perméabilité/viscosité du gaz = 0,968 $s^{-1}.atm^{-1}.m^2$.

Coefficients mesurés

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
$R_f = 0{,}315$	$0{,}84.10^{-5}$	$0{,}146.10^{-2}$	$0{,}34.10^{-7}$	$0{,}56.10^{-5}$	$0{,}34.10^{-4}$	$0{,}160.10^{-2}$
$R_f = 0{,}374$	$0{,}84.10^{-5}$	$0{,}122.10^{-2}$	$0{,}34.10^{-7}$	$0{,}56.10^{-5}$	$0{,}34.10^{-4}$	$0{,}173.10^{-3}$

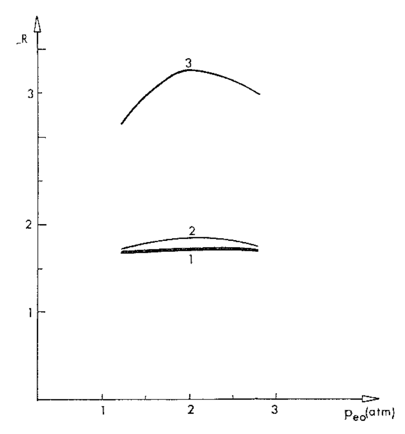
Programmation de pression : $p_e = p_{eo}\, e^{bt}$.

Les valeurs de b sont choisies de façon à avoir des temps de rétention voisins quelle que soit la pression p_{eo}. (Pour $R_f = 0{,}374$, temps de rétention $\simeq$ 140 s.)

(*b*) *Calcul de h*, HEPT *locale*. — La relation entre h et H peut s'écrire, pour un soluté de facteur de rétention R_f :

$$\text{(3)} \qquad H = L \,.\, \frac{\sum_{i=1}^{m} h \dfrac{p_e^2}{p_S^2} l_i}{R_f^2\, u_S^2\, t_R^2}.$$

n est le nombre de tronçons de colonne, l_i la longueur d'un tronçon ([6]), L la longueur de la colonne et t_R le temps de rétention du soluté considéré.



Variation du facteur de résolution R en fonction de la pression initiale du gaz vecteur à l'entrée de la colonne. Graphe 1, résultats expérimentaux; graphe 2, résultats de notre méthode de calcul; graphe 3, résultats obtenus par Bolon, Guiochon et Jacob.

Cette relation s'obtient en considérant que chaque petit tronçon provoque un accroissement sur le carré de la déviation standard égal au produit de σ_i^2 par le carré du rapport p_i/p_{i+1} qui est égal au rapport des vitesses du soluté dans deux tronçons successifs. σ désigne la déviation standard et i l'indice courant.

Nous écrirons h sous la forme :

$$\text{(4)} \qquad h = \frac{a_1}{u} + a_2 . u + \frac{a_3 . u}{a_4 + a_5 . u} + a_6 . u,$$

où $a_1, a_2, \ldots, a_6$ sont les coefficients à calculer.

La méthode du simplexe qui a été mise au point permet d'atteindre les valeurs des coefficients $a_1, a_2, \ldots, a_6$ de h, connaissant la valeur apparente H, mesurée à la sortie de la colonne.

Cette méthode nécessite l'introduction, au début du calcul, d'un groupe de six valeurs initiales : $a_1^0, a_2^0, a_3^0, \ldots, a_6^0$. Par un processus itératif sur le vecteur initial $\mathbf{a}^0$, à l'aide d'une fonction d'optimisation adéquate, on obtient alors les composantes recherchées du vecteur final $\mathbf{a}\,(a_1, a_2, \ldots, a_6)$.

Deux résultats importants sont à signaler :

1° Si le vecteur initial $\mathbf{a}\,(a_1^0, a_2^0, \ldots, a_6^0)$ est identique au vecteur $\mathbf{A}\,(A_1, A_2, \ldots, A_6)$ il apparaît :

– que le vecteur final $\mathbf{a}\,(a_1, a_2, \ldots, a_6)$ dépend de la pression p_e à l'entrée pour une même pression p_S à la sortie;

– que ce vecteur n'est jamais égal au vecteur $\mathbf{A}\,(A_1, A_2, \ldots, A_6)$.

La relation (2) a été utilisée jusqu'à présent pour représenter la HEPT locale. On suppose que les coefficients a_i ne varient pas avec la pression p_e et que chaque coefficient a_i est égal au coefficient correspondant A_i déterminé expérimentalement et caractéristique de l'ensemble colonne-soluté-gaz vecteur. Ces deux hypothèses semblent être à l'origine du désaccord entre la théorie et l'expérience.

Les coefficients a_1, a_2 et a_4 dépendent en fait de la pression et si l'on écrit h sous la forme :

$$h = \frac{a_1}{pu} + a_2\,pu + \frac{a_3\,pu}{a_4 + a_5\,pu} + a_6\,u, \tag{5}$$

on aboutit aux mêmes conclusions. que précédemment.

2° Les valeurs de la HEPT locale en différents points sont obtenues à partir de $\mathbf{a}\,(a_1, a_2, \ldots, a_6)$ et de la relation (4). Ces valeurs ne dépendent pas du vecteur initial $\mathbf{a}^0\,(a_1^0, a_2^0, \ldots, a_6^0)$. Il est donc possible de calculer les valeurs de h à partir d'une seule valeur mesurée de H en régime stationnaire, sans qu'il soit nécessaire de connaître les valeurs de $A_1, A_2, \ldots, A_6$ dont la détermination expérimentale est longue et fastidieuse.

(*c*) *Calcul de la largeur des pics et du facteur de résolution.* — L'expression de h donne une valeur locale et *instantanée* de la HEPT.

Le carré de la déviation standard d'un pic s'obtient à partir de la relation

$$\sigma_x^2 = \sum_{i=1}^{n} h\left(\frac{p_e}{p_S}\right)^2 l_i, \tag{6}$$

compte tenu du fait que p_e est fonction du temps et h fonction de l'abscisse et du temps.

Par intégration, il est donc possible de calculer la largeur réelle d'un pic $4\,\sigma_x$, puis sa largeur en temps $4\,\sigma_t$.

Une nouvelle méthode a été mise au point pour calculer les valeurs de h, c'est une méthode d'interpolation par les arcs cubiques dans un tableau à double entrée (pression p_e et abscisse x).

Si l'on considère le facteur de résolution R de deux pics adjacents — ceux du méthyl-3 hexane et du *n* heptane — l'accord entre les valeurs calculées et mesurées est remarquable comme l'indique la figure.

3° Conclusions. — La programmation de pression permet de tester les équations utilisées pour les grandeurs locales en chromatographie classique. La relation (6) qui implique une loi stochastique dans l'espace apparaît suffisante pour interpréter l'expérience.

Néanmoins les équations couramment utilisées ne donnent des résultats satisfaisants qu'à la condition de considérer que les coefficients de ces équations dépendent du profil des pressions dans la colonne. Une nouvelle étude du processus de la diffusion en chromatographie semble donc opportune.

(*) Séance du 23 mai 1977.

(1) J. C. Giddings, S. I. Seager, L. R. Stucki et G. H. Stewart, *Anal. Chem.*, 33, 1960, p. 867.
(2) J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 439.
(3) G. Bolon, G. Guiochon et L. Jacob, *Separation Science*, 5, 1970, p. 699.
(4) L. Jacob et G. Guiochon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4632.
(5) C. Landault, *Chromatographia*, 1, 1968, p. 277.
(6) B. Devallez, R. Collomb, R. Granger et J. M. Vergnaud, *J. Chrom.*, 1974, 96, p. 15.

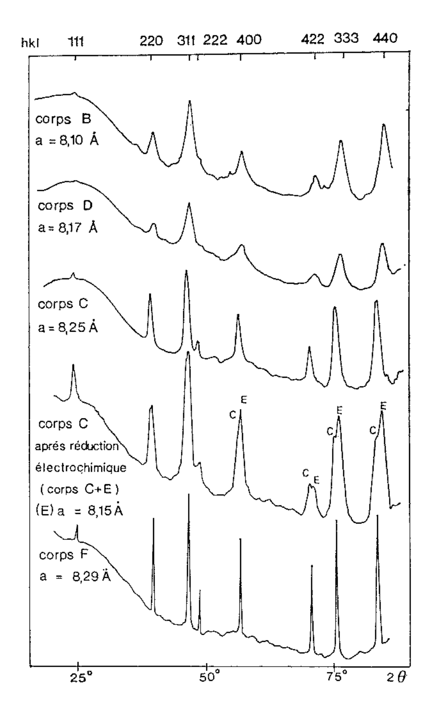
Département Chimie,
2, rue D.-Mourad,
Alger;
U.E.R. Sciences,
rue du Docteur-Michelon,
Saint-Étienne.

CRISTALLOGRAPHIE. – *Structure et masse volumique de cobaltites de manganèse de rapport* Mn/Co = 0,5. Note (*) de **Juan Luis Gautier**, **Jean-François Koenig** et **Jean Brenet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On montre par des analyses aux rayons X, l'existence possible, en fonction de la technique de préparation, de plusieurs cobaltites de manganèse de rapport Mn/Co = 0,5 et de structure spinelle. On donne la masse volumique apparente de deux d'entre eux qui ont pu être préparés en phase unique.

X Ray studies show the existence of several manganese cobaltites of Mn/Co *ratio equal to* 0.5 *and having a cubic spinel structure. We also give the apparent specifie gravity of two cobaltites which have been prepared in a pure phase.*

Le cobaltite $MnCo_2O_4$ stœchiométrique préparé à haute température est bien connu [([1]) à ([4])], il est stable jusqu'à 1 050°C. Toutefois nous avons déjà montré ([5]) que l'on pouvait obtenir une phase spinelle de maille différente quand on essaye de préparer



Aspect des raies de diffraction des rayons X (raie K_α du fer).

cet oxyde par décomposition thermique, à différentes températures, de mélanges de nitrates. En vue d'étudier le comportement électrochimique de ces phases, en fonction de leurs températures de préparation, nous avons voulu obtenir ces oxydes sous forme d'électrodes. Nous avons procédé pour cela à des dépôts successifs de fines couches d'oxydes sur des

supports de platine [6]. On obtient ainsi dans un four à 400°C, un corps A relativement mal cristallisé de structure spinelle cubique de maille « *a* » = 8,10 Å. Si on recuit ce corps pendant 25 h à 400°C, le corps B obtenu ne montre aucune modification de structure aux rayons X et en particulier on ne constate pas de recristallisation.

Les corps A ou B placés pendant 25 h dans un four froid qu'on porte à 600°C en 20 mn donnent un corps C de maille 8,25 Å. Par contre, placés pendant 4 h dans un four préchauffé à 600°C, ils donnent parfois un spinelle de maille 8,17 Å (corps D) [2].

TABLEAU I

Maille cristallographique « a » des oxydes obtenus

Corps.........	A	B	C	D	E	F
« *a* » (Å)..........	8,10	8,12	8,25	8,17	8,15	8,29

Par ailleurs, si on réduit électrochimiquement dans l'acide sulfurique 0,1 N, le corps C, on observe l'apparition d'un oxyde spinelle dont la maille varie en fonction du degré de réduction électrochimique. La variation maximale que nous avons observée est un passage du spinelle de maille 8,25 Å à un spinelle de maille 8,15 Å (corps E). Toutefois, cette méthode conduit toujours à un mélange du spinelle initial C et du spinelle E résultant de l'électroréduction; de plus une partie importante de l'oxyde initial passe en solution sous forme d'ions Mn^{2+} et Co^{2+}. Le tableau I donne les mailles observées pour ces différents composés. L'aspect des raies de diffraction des rayons X est donnée par la figure.

TABLEAU II

Masse volumique apparente des corps B *et* C *mesurée dans différents liquides*

Corps..................... / Liquide	B	C
Eau (g/cm^3)....................	4,04	4,29
Carbonate de propylène (g/cm^3)..	4,06	4,20
Méthanol (g/cm^3)...............	4,02	4,23
Dichlorométhane (g/cm^3)........	4,02	4,28

Résultats expérimentaux : B, 4,04 g/cm^3; C, 4,25 g/cm^3.

Nous avons par ailleurs mesuré la masse volumique apparente des corps B et C. Ces mesures ont été effectuées par la méthode de la poussée d'Archimède dans l'alcool méthylique, l'eau distillée, le carbonate de propylène et le dichlorométhane. La dispersion des résultats obtenus est de l'ordre de 2 %. Si on admet avec différents auteurs [[1] à [4]] que l'oxyde préparé à haute température (1 050°C corps F) est stœchiométrique, on peut calculer sa masse volumique connaissant la valeur de sa maille, on obtient 5,52 g/cm^3. De même, pour les corps B et C, si on admet toujours que leur formule est $MnCo_2O_4$, on obtient 5,87 et 5,6 g/cm^3. Les écarts que l'on observe alors par rapport aux résultats expérimentaux obtenus (tableau II), 4,04 et 4,25 g/cm^3 montrent que ces produits sont vraisemblablement lacunaires. Il peut cependant tout aussi bien s'agir de lacunes dans le réseau cristallographique de l'oxyde que de défauts macroscopiques tels que des microcavités pouvant provenir des conditions de préparation par couches successives.

Nous ne pouvons pas actuellement trancher entre ces deux hypothèses et nous poursuivons l'étude de ces nouveaux composés tant du point de vue de leur structure que de leur comportement électrochimique.

(*) Séance du 23 mai 1977.

(1) S. Holgersson et A. Karlson, *Z. Anorg. Chem.*, 183, 1929, p. 384.
(2) F. K. Lotgering, *Philips. Res. Rep.*, 11, 1956, p. 337.
(3) D. G. Wickham et W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1958, p. 351.
(4) E. Aukrust et A. Muan, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Discussions and Notes, 46, octobre 1963, p. 511.
(5) J. F. Koenig et J. Brenet, *Comptes rendus*, 283, série B, 1976, p. 71.
(6) J. Brenet et J. F. Koenig, *Zeitschrift f. Physikalische Chem. Neue Folge*, 98, 1975, p. 351-364.

Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide,
E.R.A. au C.N.R.S. n° 468,
Université Louis-Pasteur,
4, *rue Blaise-Pascal,*
67070 *Strasbourg Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les remplacements isomorphiques des halogénures basiques d'aluminium* $Al_{10}X_4(OH)_{26}(H_2O)_{13}$ *et* $Al_{10}X_3(OH)_{27}(H_2O)_{13}$ *où* X = Cl *ou* Br. Note (*) de **Léone Walter-Levy, Hélène Breuil** et **Jan Willem Visser**, présentée par M. Georges Champetier.

Des relations d'isomorphisme des sels $2\,AlX_3$, $13\,Al(OH)_3$, $19 \pm 3\,H_2O$ et AlX_3, $9\,Al(OH)_3$, $12{,}5 \pm 2\,H_2O$, où X = Cl ou Br, ont été établies par détermination de leurs systèmes cristallins. Ces composés sont monocliniques de groupe spatial I 2/*m* et de paramètres très voisins : $a = 10{,}95 \pm 0{,}16$, $b = 18{,}247 \pm 0{,}017$, $c = 10{,}270 \pm 0{,}029$, $\beta = 109{,}17° \pm 0{,}35$.

The compounds $Al_{10}X_4(OH)_{26}(H_2O)_{13}$ *and* $Al_{10}X_3(OH)_{27}(H_2O)_{13}$, *where* X = Cl *or* Br, *are isomorphous. They crystallize in the monoclinic spacegroup* I 2/*m with lattice parameters that are all in the range:* $a = 10.95 \pm 0.16$, $b = 18.247 \pm 0.017$, $c = 10.270 \pm 0.029$, $\beta = 109.17° \pm 0.35$.

Les halogénures basiques d'aluminium

$$Al_{10}X_4(OH)_{26}(H_2O)_{13\pm2} \quad \text{et} \quad Al_{10}X_3(OH)_{27}(H_2O)_{13\pm2},$$

où X = Cl ou Br, ont été obtenus au cours de l'hydrolyse des sels $Al_{10}X_6(OH)_{24}$, $(H_2O)_{15}$ si X = Cl, ou $(H_2O)_{12}$ si X = Br, suivant des modalités complexes antérieurement décrites [(1), (2)].

La présente étude a eu pour but d'établir rigoureusement les relations d'isomorphisme, alors entrevues, par détermination de leurs systèmes cristallins. Ceux-ci ont été recherchés à partir des distances réticulaires déduites des radiogrammes obtenus par la méthode des poudres, à l'aide d'une chambre « Nonius-De Wolff », par transmission de la radiation K_α du cuivre $\lambda = 1{,}5405$, isolée au moyen d'un monochromateur à lame de quartz. L'intensité des raies de diffraction a été évaluée à l'aide d'un microphotomètre enregistreur du type Enraf-Nonius. Les systèmes cristallins ont été déterminés d'après la méthode de Wolff-Ito (3), suivant le mode de calcul mis au point par Visser (4), avec contrôle par le critère « Figure de merit » dont l'expression, définie par de Wolff (5), $M_{20} = Q_{20}\text{-}(2_\varepsilon N_{20})$, doit être supérieure à 10. L'orientation des mailles élémentaires a été choisie suivant la convention de Donnay (6).

Les systèmes cristallins, les groupes spatiaux, les paramètres, les volumes des mailles élémentaires, les masses volumiques calculées, le nombre de motifs par maille élémentaire, les critères M_{20} des divers halogénures étudiés sont les suivants :

Système	G.S.	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β°	V (Å³)	D (g/cm³)	Z	M_{20}
		$Al_{10}Cl_6(OH)_{24}(H_2O)_{15}$							
Hexagonal	R_3	17,766	–	11,159	–	3 050	2,437	3	23
		$Al_{10}Cl_4(OH)_{26}(H_2O)_{13}$							
Monoclinique	I 2/*m* (12)	10,799	18,236	10,277	108,82	1 916	1,885	2	18
		$Al_{10}Cl_3(OH)_{27}(H_2O)_{13}$							
Monoclinique	I 2/*m* (12)	10,873	18,265	10,241	108,84	1 925	1,884	2	22
		$Al_{10}Br_4(OH)_{26}(H_2O)_{13}$							
Monoclinique	I 2/*m* (12)	11,067	18,230	10,296	109,51	1 958	2,146	2	21
		$Al_{10}Br_3(OH)_{27}(H_2O)_{13}$							
Monoclinique	I 2/*m* (12)	11,116	18,235	10,254	109,46	1 960	2,038	2	13

TABLEAU I

$Al_{10}Cl_4(OH)_{26}\cdot(H_2O)_{13\pm2}$								$Al_{10}Cl_3(OH)_{27}\cdot(H_2O)_{13\pm2}$							
d obs	d calc	I/I_1	h k l	d obs	d calc	I/I_1	h k l	d obs	d calc	I/I_1	h k l	d obs	d calc	I/I_1	h k l
8,91	8,92	100	1 1 0	2,464	2,464	2	35$\bar{2}$-43$\bar{1}$+	8,97	8,97	100	1 1 0	2,497	2,500	2	3 5 0
8,54	8,56	75	10$\bar{1}$-011	2,432	2,432	4	004-25$\bar{3}$	8,57	8,57	90	10$\bar{1}$-011	2,476	2,476	2	420-341+
6,24	6,24	6	1 2 $\bar{1}$	2,408	2,409	2	1 4 3	6,25	6,25	4	1 2 $\bar{1}$	2,424	2,423	4	004-34$\bar{3}$+
6,12	6,13	10	1 0 1	2,388	2,388	4	2 1 3	6,14	6,14	12	1 0 1	2,411	2,410	2	41$\bar{3}$-143
5,16	5,15	8	0 3 1	2,350	2,350	< 1	024-31$\bar{4}$	5,16	5,16	8	031-200	2,386	2,388	4	2 1 3
5,07	5,07	14	21$\bar{1}$-121	2,320	2,320	4	36$\bar{1}$-17$\bar{2}$	5,10	5,10	12	21$\bar{1}$-121	2,346	2,342	2	024-27$\bar{1}$
4,86	4,86	2	0 0 2	2,277	2,778	2	411-080+	4,85	4,85	2	0 0 2	2,318	2,319	4	1 7 $\bar{2}$
4,46	4,46	12	2 2 0	2,247	2,250	2	4 3 $\bar{3}$	4,48	4,48	10	2 2 0	2,276	2,274	2	332-16$\bar{3}$
4,28	4,28	8	20$\bar{2}$-022	2,188	2,186	8	2 7 1	4,29	4,29	10	20$\bar{2}$-022	2,191	2,190	8	271-114
3,984	3,986	4	2 3 $\bar{1}$	2,174	2,171	2	1 7 2	4,00	4,00	2	2 3 $\bar{1}$	2,158	1,159	2	431-50$\bar{1}$+
3,927	3,927	6	2 1 1	2,113	2,111	6	3 6 1	3,940	3,942	4	2 1 1	2,118	2,118	6	3 6 1
3,658	3,658	2	1 4 1	2,071	2,070	6	370-163	3,666	3,663	4	1 4 1	2,077	2,077	6	370-163+
3,597	3,598	4	3 0 $\bar{1}$	2,038	2,039	14	21$\bar{5}$-10$\bar{5}$	3,622	3,622	2	3 0 $\bar{1}$	2,032	2,032	10	21$\bar{5}$-073+
3,437	3,435	2	1 5 0	2,012	2,012	2	28$\bar{2}$-402+	3,444	3,443	< 1	1 5 0	2,011	2,013	2	253-52$\bar{3}$+
3,354	3,354	4	231-310+	1,983	1,984	4	091-12$\bar{5}$	3,366	3,366	2	32$\bar{1}$-231+	1,984	1,984	6	30$\bar{5}$-091
3,287	3,288	2	3 1 $\bar{2}$	1,956	1,956	10	4 6 0	3,300	3,302	2	31$\bar{2}$-132	1,965	1,965	10	460-204
3,196	3,192	10	0 1 3	1,941	1,941	2	54$\bar{1}$-32$\bar{5}$+	3,200	3,199	8	21$\bar{3}$-12$\bar{3}$	1,937	1,938	2	23$\bar{5}$-32$\bar{5}$+
3,120	3,120	2	2 4 $\bar{2}$	1,920	1,920	4	2 2 4	3,180	3,181	4	0 1 3	1,918	1,918	2	2 2 4
3,066	3,064	6	2 0 2	1,897	1,898	2	18$\bar{3}$-064	3,127	3,125	2	2 4 2	1,897	1,898	2	18$\bar{3}$-064+
2,996	3,001	< 1	2 5 $\bar{1}$	1,873	1,873	2	47$\bar{1}$-54$\bar{3}$	3,067	3,068	4	2 0 2	1,881	1,881	2	47$\bar{1}$-54$\bar{3}$+
2,963	2,961	18	1 5 $\bar{2}$	1,864	1,864	2	3 4 3	3,050	3,044	4	0 6 0	1,866	1,867	< 1	3 4 3
2,864	2,864	2	16$\bar{1}$-033+	1,823	1,824	2	0100-34$\bar{5}$+	2,991	2,988	6	3 3 0	1,820	1,820	2	34$\bar{5}$-17$\bar{4}$
2,830	2,824	2	3 4 $\bar{1}$	1,800	1,800	2	381-192+	2,963	2,962	16	1 5 $\bar{2}$	1,805	1,805	2	381-192+
2,725	2,723	12	32$\bar{3}$-161	1,783	1,783	2	43$\bar{5}$-550+	2,868	2,869	2	16$\bar{1}$-23$\bar{3}$	1,791	1,793	4	5 5 0
2,705	2,702	20	251-123	1,750	1,750	2	46$\bar{4}$-61$\bar{3}$+	2,837	2,838	2	34$\bar{1}$-103	1,749	1,749	2	541-1101+
2,668	2,665	2	41$\bar{1}$-152	1,724	1,724	2	314-48$\bar{2}$+	2,725	2,727	14	32$\bar{3}$-161	1,726	1,726	4	314-471
2,639	2,640	2	4 0 $\bar{2}$	1,701	1,701	2	480-56$\bar{3}$+	2,708	2,708	16	251-123	1,707	1,707	< 1	20$\bar{6}$-480+
2,578	2,578	< 1	0 6 2	1,682	1,682	4	52$\bar{5}$-55$\bar{4}$+	2,656	2,655	2	4 0 $\bar{2}$	1,682	1,682	2	462-64$\bar{2}$+
2,534	2,534	8	11$\bar{4}$-42$\bar{2}$+	1,650	1,649	2	2 6 4	2,579	2,578	2	0 6 2	1,649	1,649	< 1	264-62$\bar{4}$
2,490	2,490	< 1	3 5 0	1,639	1,636	< 1	1110-532	2,527	2,527	6	11$\bar{4}$-170+	1,639	1,639	< 1	1110-215+

TABLEAU II

$Al_{10}Br_4(OH)_{26}.(H_2O)_{13\pm2}$								$Al_{10}Br_3(OH)_{27}.(H_2O)_{13\pm3}$							
d obs	d calc	I/I_1	h k l	d obs	d calc	I/I_1	h k l	d obs	d calc	I/I_1	h k l	d obs	d calc	I/I_1	h k l
9,04	9,05	100	110-020	2,527	2,527	4	1 7 0	9,09	9,09	100	110-020	2,418	2,417	2	004-053
8,69	8,70	60	10$\bar{1}$-011	2,515	2,513	4	07$\bar{1}$-350+	8,69	8,69	75	10$\bar{1}$-011	2,390	2,390	4	2 1 3
5,19	5,18	20	2 1 $\bar{1}$	2,454	2,451	< 1	22$\bar{4}$-41$\bar{3}$	5,21	5,20	20	21$\bar{1}$-200	2,347	2,349	< 1	27$\bar{1}$-36$\bar{1}$+
5,10	5,10	6	1 2 1	2,426	2,426	4	0 0 4	5,11	5,10	4	1 2 1	2,317	2,318	2	17$\bar{2}$-4$\bar{1}$1
4,85	4,85	4	0 0 2	2,392	2,391	4	2 1 3	4,83	4,83	4	0 0 2	2,293	2,293	< 1	4 3 $\bar{3}$
4,53	4,53	30	2 2 0	2,344	2,344	< 1	024-36$\bar{1}$+	4,55	4,54	25	220-040	2,237	2,240	< 1	2 3 3
4,35	4,35	14	2 0 $\bar{2}$	2,315	2,312	2	411-17$\bar{2}$	4,35	4,35	12	2 0 $\bar{2}$	2,195	2,195	6	51$\bar{2}$-271
4,28	4,28	10	0 2 2	2,290	2,291	2	4 3 $\bar{3}$	4,27	4,27	6	0 2 2	2,166	2,163	2	262-172
4,04	4,04	6	23$\bar{1}$-14$\bar{1}$	2,241	2,242	2	2 3 3	4,05	4,05	4	23$\bar{1}$-14$\bar{1}$	2,130	2,129	2	3 6 1
3,969	3,966	6	2 1 1	2,192	2,192	6	271-114+	3,981	3,975	8	2 1 1	2,089	2,089	4	15$\bar{4}$-370+
3,912	3,906	4	1 3 $\bar{2}$	2,170	2,170	2	1 7 2	3,899	3,898	4	1 3 $\bar{2}$	2,036	2,036	8	21$\bar{5}$-402+
3,840	3,838	2	1 1 2	2,162	2,162	2	2 6 2	3,824	3,833	2	1 1 2	2,019	2,019	2	28$\bar{2}$-46$\bar{2}$
3,689	3,688	14	3 0 $\bar{1}$	2,125	2,125	2	3 6 1	3,708	3,703	12	3 0 $\bar{1}$	1,995	1,997	2	3 0 $\bar{5}$
3,663	3,662	2	1 4 1	2,085	2,084	4	370-280	3,664	3,664	2	1 4 1	1,986	1,986	8	54$\bar{1}$-460+
3,413	3,413	< 1	051-310+	2,042	2,041	12	352-27$\bar{3}$+	3,411	3,412	2	051-10$\bar{3}$	1,961	1,960	2	204-44$\bar{4}$
3,365	3,360	4	3 1 $\bar{2}$	2,020	2,020	2	46$\bar{2}$-28$\bar{2}$	3,365	3,365	4	3 1 $\bar{2}$	1,942	1,942	2	23$\bar{5}$-38$\bar{1}$
3,232	3,232	6	2 1 $\bar{3}$	2,001	2,001	4	323-30$\bar{5}$	3,226	3,223	4	2 1 $\bar{3}$	1,916	1,917	2	224-54$\bar{3}$+
3,183	3,185	6	0 1 3	1,979	1,979	10	460-54$\bar{1}$+	3,175	3,173	4	0 1 3	1,898	1,898	2	29$\bar{1}$-47$\bar{1}$+
3,147	3,147	2	2 4 $\bar{2}$	1,963	1,963	2	44$\bar{4}$-204+	3,148	3,146	2	2 4 $\bar{2}$	1,872	1,871	2	343-41$\bar{5}$
3,079	3,077	10	2 0 2	1,950	1,949	2	23$\bar{5}$-26$\bar{4}$	3,083	3,078	8	2 0 2	1,813	1,811	4	29$\bar{1}$-622+
3,038	3,038	< 1	0 6 0	1,939	1,939	2	3 8 $\bar{1}$	3,033	3,029	4	330-25$\bar{1}$+	1,800	1,800	< 1	61$\bar{3}$-192+
3,020	3,018	4	330-25$\bar{1}$	1,918	1,919	2	2 2 4	2,963	2,963	14	1 5 $\bar{2}$	1,784	1,785	< 1	110$\bar{1}$-5$\bar{6}$1+
2,964	2,966	20	1 5 $\bar{2}$	1,896	1,896	4	064-29$\bar{1}$+	2,874	2,874	6	3$\bar{4}$1-16$\bar{1}$	1,770	1,770	< 1	541-27$\bar{3}$+
2,866	2,867	6	34$\bar{1}$-16$\bar{1}$	1,870	1,870	2	343-521	2,834	2,835	2	321-103	1,741	1,741	2	471-50$\bar{5}$+
2,828	2,827	2	321-103	1,810	1,811	4	550-61$\bar{1}$+	2,720	2,717	18	251-161	1,720	1,720	2	480-2100+
2,725	2,724	8	161-41$\bar{1}$	1,783	1,784	2	110$\bar{1}$-5$\bar{6}$1	2,691	2,670	4	1 5 2	1,685	1,685	2	57$\bar{2}$-16$\bar{5}$+
2,714	2,714	20	2 5 1	1,766	1,765	2	37$\bar{4}$-541+	2,574	2,573	2	0 6 2	1,672	1,672	2	145-11$\bar{6}$+
2,677	2,672	4	1 5 2	1,738	1,738	2	600-471+	2,544	2,540	< 1	2 0 $\bar{4}$	1,648	1,647	< 1	2 6 4
2,574	2,575	4	0 6 2	1,715	1,715	< 1	20$\bar{6}$-480+	2,524	2,524	4	11$\bar{4}$-43$\bar{1}$+	1,636	1,636	< 1	310$\bar{1}$-49$\bar{1}$+
2,546	2,549	4	20$\bar{4}$-242	1,692	1,692	2	31$\bar{6}$-433+	2,447	2,447	< 1	22$\bar{4}$-34$\bar{3}$+	1,620	1,620	2	611-65$\bar{3}$+

Les valeurs élevées des critères M_{20}, comprises entre 13 et 22, indiquent une concordance très satisfaisante entre les équidistances observées et calculées d'après les paramètres trouvés. Cet accord apparaît par ailleurs sur les tableaux I et II où sont énumérées les équidistances en regard de leurs indexations; il est très net en particulier pour les 25 premières valeurs pour lesquelles les facteurs de structure interviennent moins que pour les suivantes. L'ensemble de ces résultats établit nettement l'isomorphisme des chlorures et des bromures du type $Al_{10}X_4(OH)_{26}.(H_2O)_{13}$ entre eux et avec les composés $Al_{10}X_3(OH)_{27}.(H_2O)_{13}$ qui en dérivent par substitution d'un hydroxyle à un halogène.

Ces composés, monocliniques, diffèrent essentiellement par leurs structure des sels initiaux soumis à l'hydrolyse [(1), (2)]. Nous avons pu établir en particulier que le système cristallin du chlorure $Al_{10}Cl_6(OH)_{24}.(H_2O)_{15}$ est hexagonal.

Il y a lieu de remarquer que dans les composés monocliniques, la substitution au chlore du brome ou de l'hydroxyle produit un accroissement très notable du paramètre a_0, moins accusé de b_0 et une diminution faible de c_0, il en résulte, comme il apparaît par comparaison des volumes des mailles élémentaires, une dilatation des réseaux. Celle-ci, lors du déplacement du chlore par le brome, très marquée, peut être attribuée à la différence des dimensions des ions Cl^- et Br^-. La substitution, partielle d'ailleurs, des ions halogène par les ions hydroxyle produit une dilatation plus importante dans le cas du chlore que dans celui du brome, ce qui conduit à penser que le rayon ionique de l'hydroxyle, beaucoup plus grand que celui du chlore, avoisine celui du brome et lui est très probablement supérieur.

Il en est donc autrement que pour les structures des hydroxydes métalliques divalents (7) dont les cations ont la coordinence 6, chez lesquelles le rayon ionique de l'hydroxyle a la valeur maximale 1,8 Å proche de celle de l'ion chlore (1,81 Å) et très inférieure à celle du brome (1,97 Å).

(*) Séance du 13 juin 1977.

(1) L. Walter-Levy et H. Breuil, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 568.
(2) L. Walter-Levy et H. Breuil, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1967.
(3) P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, p. 590.
(4) J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969, p. 89.
(5) P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1966, p. 108.
(6) J. D. H. Donnay, *Ann. Mineral.*, 26, 1943, p. 213.
(7) R. C. Evans, *Chimie et structure cristalline*, Dunod, Paris, 1958, p. 145 et 256.

L. W.-L. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Esplanade de la Paix,
14032 *Caen Cedex;*

H. B. :
Laboratoire de Chimie générale,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens Cedex;*

J. W. V. :
Institut de Physique appliquée TNO-TH,
1, *Stieltjeweg,*
Delft,
Pays-Bas.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de suspensions de particules de cobalt finement divisées.* Note (*) de **Eugène Papirer,** présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition thermique du $Co_2(CO)_8$ en milieu toluénique et en présence d'un agent tensio-actif a été étudiée. Selon les conditions thermiques appliquées, on observe soit des particules métalliques sphériques dont les diamètres présentent une courbe de distribution étroite ou au contraire on forme des amas mal définis.

The thermal decomposition of $Co_2(CO)_8$ *dissolved in toluene, in the presence of a surface active agent has been studied. Depending on the conditions of the thermal treatment, either well defined spherical particles are observed or irregular aggregates.*

Introduction. — Diverses méthodes ont été préconisées pour la préparation en milieux aqueux ou organique, de suspensions de particules métalliques : électrochimique telles que le dépôt ou le déplacement électrochimiques; mécanique où un métal est broyé en milieu liquide et en présence d'un agent tensio-actif; chimique où l'on procède à la décomposition de métaux carbonyles ou encore à la précipitation d'un composé insoluble.

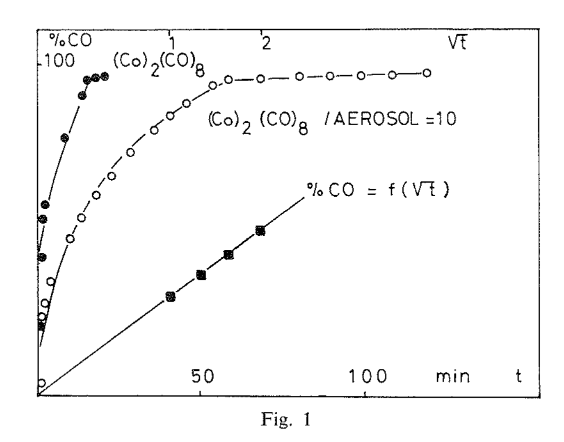


Fig. 1

Nous nous sommes intéressé à la décomposition du dicobaltoctacarbonyle dans le toluène et en présence d'un agent tensio-actif : le di (2-éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium. Rappelons que le rôle de l'agent tensio-actif consiste à assumer la stabilisation de la dispersion, mais aussi à limiter la croissance des particules au moment de leur formation. Ce système a l'avantage d'être bien défini d'un point de vue chimique contrairement à ceux couramment utilisés (polymères) pour la préparation de ce type de suspensions ([1]) en milieu organique.

Partie expérimentale. — Connaissant l'encombrement de la molécule de tensio-actif (section de surface égale à 71 Å^2) et en admettant que les particules métalliques sont sphériques, de diamètre voisin de 10 nm et entourées d'une monocouche de tensio-actif, on peut aisément calculer la concentration de produits à utiliser : pour 0,5 g de dicobaltoctacarbonyle on emploiera 60 mg d'agent tensio-actif. On dissout alors 50 g de cobaltcarbonyle dans 1 l de toluène et on ajoute la quantité nécessaire de tensio-actif.

Une prise aliquote (10 cm^3) est introduite dans un récipient, muni d'une agitation efficace et d'un réfrigérant, placé dans un bain d'huile thermorégularisé. On mesure le volume de CO dégagé en fonction du temps, volume que l'on compare à celui attendu pour la décomposition stœchiométrique du métal carbonyle.

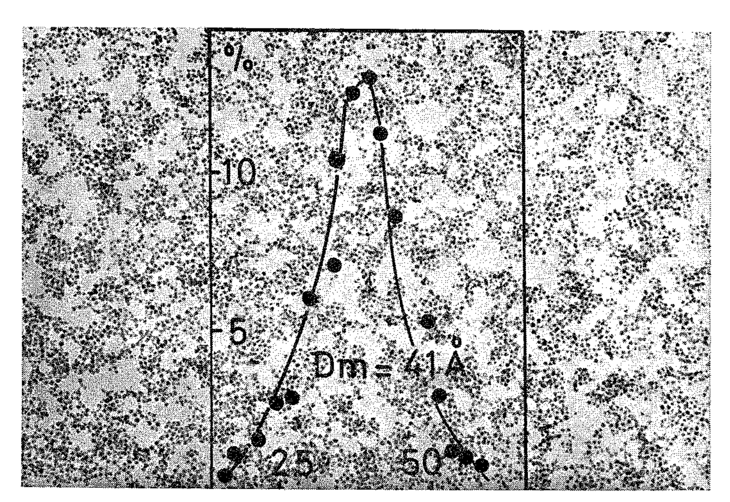


Fig. 2

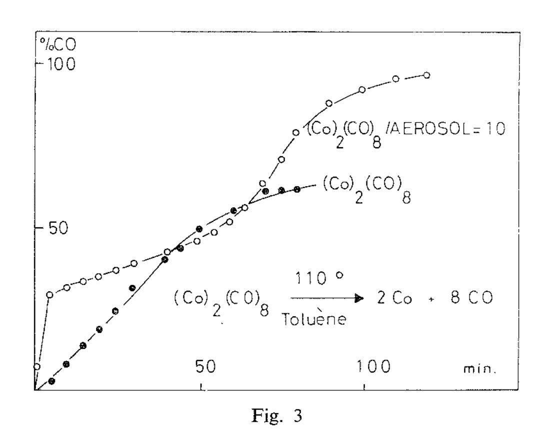


Fig. 3

Après réaction, on analyse par microscopie électronique les dimensions des particules formées.

Résultats. — La figure 1 indique la cinétique de décomposition du cobalt octacarbonyle lorsque le tube réactionnel est placé dans un bain d'huile dont la température (130°C) excède très nettement celle de l'ébullition du solvant.

On constate que :

— le cobaltoctacarbonyle se décompose rapidement et totalement;

— en présence d'agent tensio-actif (aérosol), la décomposition est sensiblement ralentie.

On peut, en effet, prévoir que l'adsorption du tensio-actif sur les particules en formation ralentira le dégagement de CO qui sera amené à diffuser à travers la couche adsorbée. Cette hypothèse se trouve vérifiée comme le montre la relation linéaire entre la quantité de CO dégagée et $\sqrt{t}$. Apparemment les phénomènes répondent à des mécanismes simples.

L'observation des suspensions en microscopie électronique (*fig.* 2) révèle des particules sensiblement sphériques dont la distribution des diamètres est remarquablement uniforme, la courbe de répartition étant sensiblement gaussienne. Pour l'instant nous ignorons les mécanismes de nucléation et de croissance qui ont donné naissance à ces particules. Ajoutons que pour des rapports $(Co_2)(CO)_8$/tensio-actif plus faibles, les dimensions des particules obtenues restent pratiquement constantes. Tout se passe comme s'il existait, avant décomposition, une concentration micellaire optimale qui préfigurerait déjà les particules solides.

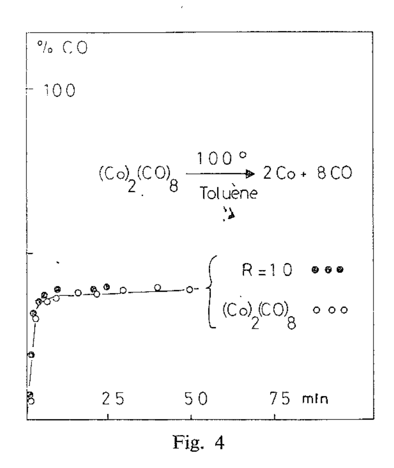


Fig. 4

Lorsqu'on opère à 150°C, on obtient des résultats tout à fait similaires. Par contre les mécanismes de décomposition sont totalement différents au voisinage de la température d'ébullition du toluène (110°C) ou encore à une température légèrement inférieure.

La figure 3 donne la cinétique de dégagement de CO. On observe :

– que le $(Co)_2(CO)_8$ est décomposé beaucoup plus lentement puisqu'après 100 mn de traitement, seulement 60 % du CO est libéré;

– que la présence du tensio-actif modifie considérablement le phénomène de décomposition. Après une période initiale, la vitesse d'apparition de CO diminue, puis augmente finalement. Ce phénomène est tout à fait reproductible. L'apparition de paliers durant la décomposition de métaux carbonyles en présence de zéolites a déjà été observée [2], le phénomène étant expliqué par la stabilisation des états intermédiaires par les zéolites. Dans notre cas, ce serait le toluène qui jouerait ce rôle et non pas le tensio-actif puisque des résultats similaires sont observés avec des polymères [3] de nature chimique et d'encombrement stérique totalement différents, mais il y aurait certes lieu de tenir compte d'autres hypothèses faisant intervenir la phase solide qui apparaît dans le milieu.

La microscopie électronique effectuée sur les produits de réaction ne montre plus de particules bien séparées. On observe des amas irréguliers, de dimensions variables qui

ressemblent à ceux que l'on obtient en décomposant une solution de cobalt carbonyle dans le toluène, en absence de tensio-actif.

Enfin, lorsqu'on étudie la décomposition du $Co_2(CO)_8$ à 100°C, on observe les résultats résumés sur la figure 4 : apparemment le tensio-actif n'intervient plus puisque les courbes cinétiques sont entièrement confondues.

CONCLUSION. — Bien d'autres facteurs que l'influence de la température sur la cinétique de décomposition du métal carbonyle jouent un rôle et méritent d'être étudiés avant qu'il ne soit possible de se faire une représentation satisfaisante des mécanismes de décomposition du cobalt octacarbonyle et de la formation de métaux très divisés en milieu organique. Cette étude a cependant permis de montrer qu'il est possible de définir des paramètres expérimentaux permettant la préparation de particules métalliques de dimensions particulièrement bien définies.

(*) Séance du 13 juin 1977.

(¹) P. H. HESS et P. H. PARKER, *J. Appl. Polym. Sc.*, 10, 1966, p. 1915.

(²) G. COUDURIER, P. GALLEZOT, H. PRALIANT, M. PRIMET et B. IMELIK, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 311.

(³) E. PAPIRER, *Colloque « Colloïdes et Interfaces »*, 4-5 novembre, Paris, 1976.

Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces solides,
C.N.R.S.,
24, *avenue du Président-Kennedy,*
68200 *Mulhouse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de la décomposition thermique du composé tris (2.2′-bipyridine) titane.* Note (*) de **Roland Morancho** et **Georges Constant**, présentée par M. Fernand Gallais.

Le dépôt chimique en phase vapeur de titane a été réalisé à des températures inférieures à 500°C à partir du composé tris (2.2′-bipyridine) titane. Les dépôts renferment des quantités variables de carbone, azote et hydrogène attribuées à la présence de 2.2′-bipyridine incomplètement éliminée.

Thin titanium films have been obtained from tris (-2,2′-bipyridyl) titanium by a chemical vapor deposit process at low temperature (< 500°C). The coatings contain various rates of carbon, nitrogen and hydrogen probably due to some molecules of 2,2′-bipyridyl which have not been eliminated during the thermal decomposition.

Les résultats présentés dans cette Note s'inscrivent dans le cadre d'une étude générale des mécanismes entrant en jeu dans les dépôts chimiques en phase vapeur réalisés à basse température. Cette méthode d'obtention de couches minces fait intervenir la réaction chimique hétérogène entre une phase gazeuse et un substrat chauffé à une température déterminée. Pour que cette température soit la plus basse possible, il est nécessaire que la molécule (ou les molécules) constituant la phase vapeur possède, soit une grande affinité pour le substrat, soit une stabilité thermique très faible. Dans ce dernier cas, pour essayer de trouver un modèle, il nous a paru intéressant de rechercher des molécules dans lesquelles un seul type de liaison chimique soit thermiquement instable. Les composés de coordination d'éléments au degré d'oxydation zéro répondent à ce critère; ces molécules sont en effet susceptibles de se décomposer par voie thermique suivant le schéma réactionnel

$$[ML_n] \rightarrow M + nL,$$

M étant l'espèce que l'on veut déposer et L un coordinat électriquement neutre et thermiquement plus stable que le complexe d'addition. C'est ainsi que des dépôts de métaux ont pu être obtenus à partir des métaux carbonyle [1] ou de complexes métalliques de la trifluorophosphine [2]. Le titane forme des composés semblables : $[Ti(C_6H_6)_2]$ [3], $[Ti(CO)_6]$ et $[Ti(N_2)_6]$ [4] mais ces complexes ne sont stables qu'à très basse température (40 K).

Le seul complexe connu du titane au degré d'oxydation formel zéro stable à la température ambiante est le tris (2.2′-bipyridine) titane : $[Ti(bipy)_3]$; ce sont les résultats de la préparation et de la décomposition thermique de ce composé qui sont rapportés dans cette note.

Le complexe $[Ti(bipy)_3]$ est préparé par réduction dans le tétrahydrofuranne (THF) du tétrachlorure de titane avec le composé (2.2′-bipyridine) dilithium en présence d'un excès de 2.2′-bipyridine [5] :

$$TiCl_4 + 2[Li_2\,bipy] \xrightarrow[\text{2.2'-bipyridine en excès}]{\text{THF}} [Ti(bipy)_3] + 4\,LiCl.$$

Cette synthèse s'avère délicate et demande de nombreuses précautions. L'halogénure de titane et l'agent réducteur étant respectivement sensibles à l'humidité et à l'oxygène de l'air, la préparation du composé a été réalisée sous vide dans un appareil en verre

« pyrex » (*fig.* 1) préalablement séché. Une quantité connue de tétrachlorure de titane ($\simeq$ 2 g, tube A) est condensée, par refroidissement à l'azote liquide, dans le ballon B contenant une solution de 2.2′-bipyridine dans le THF. Le réducteur, [Li_2 bipy], en solution dans le tétrahydrofuranne se trouvant en C est versé goutte à goutte dans B précédemment ramené à la température ambiante. L'agitation nécessaire à la réaction est prolongée 12 h après l'addition compète du réducteur. Le composé [Ti $(bipy)_3$] est alors récupéré sur le fritté D, purifié par lavages à l'alcool et au benzène, puis introduit dans le tube E possédant à une extrémité une paroi faible.

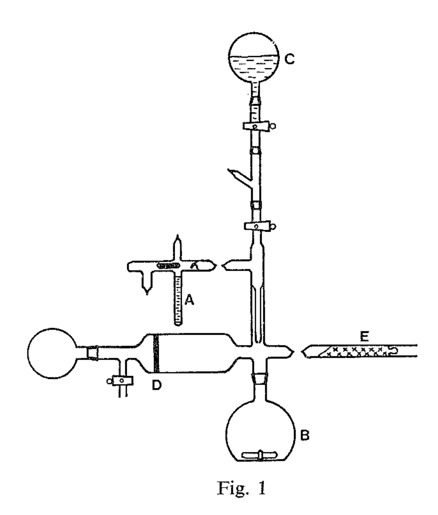


Fig. 1

Il est violet, extrêmement sensible à l'oxygène, sublimable à 240°C sous une pression de 10^{-4} Torr. Sa composition a été vérifiée par dosage gravimétrique du titane et microanalyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène. Les spectres de masse réalisés par bombardement électronique [6] sous 75 et 12 eV sont identiques et montrent les pics correspondant aux ions $[Ti(bipy)_3]^+$, $[Ti(bipy)_2]^+$ et les pics du spectre connu de la 2.2′-bipyridine [7].

Un dispositif de dépôt chimique en phase vapeur (*fig.* 2) permet d'étudier la décomposition thermique du complexe. Celui-ci est introduit dans la partie B en cassant la paroi faible de l'ampoule A avec un barreau aimanté actionné de l'extérieur. Après une première sublimation du produit de la partie B vers la partie C, le résidu de sublimation (1/3 environ de la masse engagée) est récupéré dans l'ampoule A puis éliminé de l'appareillage par scellement en S. Le substrat constitué d'un tube en silice E (ou tout autre matériau) est chauffé par une résistance D à une température maintenue constante grâce à un ensemble de régulation (Th. Rég.). La pression de réaction est contrôlée et régulée par une jauge G qui agit sur la montée en température du four F de deuxième sublimation. Pendant cette sublimation la partie B est maintenue à une température de 250°C pour éviter que le complexe [Ti $(bipy)_3$] ne vienne s'y déposer.

Un dépôt est obtenu pour des températures du substrat allant de 370°C à 550°C sous une pression de 10^{-4} à 10^{-5} Torr. La température la plus basse à laquelle on peut obtenir un dépôt décroît lorsque la pression décroît. Dans le piège H refroidi à l'azote liquide durant toute la manipulation, on recueille la 2.2′-bipyridine (identifiée par spectroscopie

infrarouge et analyse élémentaire du carbone, de l'azote et de l'hydrogène). Le piège isolé du système de pompage à vide par une vanne est ramené à la température ambiante. La pression à l'intérieur du piège est d'environ 2 mm de mercure qui est la pression de de vapeur saturante de la 2.2'-bipyridine à cette température.

Les dépôts ne donnent aucun phénomène de diffraction des rayons X ou des électrons. Par observation en microscopie électronique on constate que leur surface est constituée de petites sphères accolées d'un diamètre de 200 Å à 300 Å. Un recuit sous vide (10^{-7} Torr) à 1 000°C pendant 24 h ne modifie apparemment pas l'aspect du dépôt qui reste amorphe vis-à-vis des rayons X.

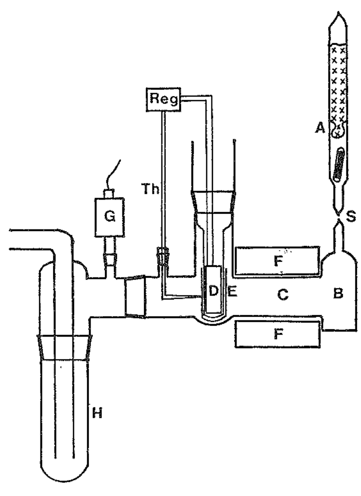


Fig. 2

Plusieurs types d'analyses ont pu être menés à bien sur les dépôts effectués sur la silice. Le titane a été dosé par colorimétrie ([8]) après dissolution du dépôt par l'acide sulfurique concentré et chaud. Par exemple pour un revêtement réalisé à 550°C sous une pression de 10^{-5} à 5.10^{-5} Torr, la teneur en titane est trouvée égale à 91 %. On peut penser que les impuretés sont constituées de carbone et d'azote provenant d'une décomposition de la molécule de 2.2'-bipyridine. Pour vérifier cette hypothèse, les dépôts effectués sur la silice et le verre « Pyrex » sont plongés dans l'acide fluorhydrique à 40 %. Au bout d'un temps variable (20 mn à 12 h) suivant les revêtements, une grande partie du dépôt passe en solution dans l'acide fluorhydrique et l'autre partie décollée du substrat est récupérée, séchée et analysée. L'analyse élémentaire de cette fraction montre que des quantités variables de carbone, azote et hydrogène sont présentes dans le dépôt; le total (C+N+H) varie suivant les conditions opératoires de 20 à 30 % et les rapports atomiques C/N, C/H et N/H sont à l'erreur expérimentale près, égaux à ceux de la 2.2'-bipyridine. La récupération de la totalité du dépôt sur silice et verre « Pyrex », ne pouvant pas se faire sans dissolution partielle, l'utilisation du chlorure de sodium comme substrat a été envisagée. Dans ce cas par exemple, l'analyse d'un revêtement réalisé à 450°C sous une pression de 10^{-5} Torr a donné les résultats suivants : 5,6 % de carbone, 1,3 % d'azote, 0,3 % d'hydrogène et les rapports C/N, C/H et N/H sont aussi voisins de ceux calculés pour la 2.2'-bipyridine.

En conclusion, l'ensemble des dépôts effectués montre que l'utilisation de la molécule tris (2.2'-bipyridine) titane pour réaliser des revêtements par dépôt chimique en phase vapeur est possible. Les couches obtenues sont constituées de titane renfermant des quantités variables de carbone, azote et hydrogène pouvant provenir de 2.2'-bipyridine restée liée à quelques atomes de titane. Ceci est en accord avec la stabilité thermique de la 2.2'-bipyridine qui ne se pyrolyse que faiblement (1 % en mole/heure à partir de 650°C sous une pression de 1 atm [9] et à partir de 800°C sous 10^{-4} Torr) dans les conditions des expériences réalisées. On peut donc penser qu'il n'y a pas eu formation de carbure et de nitrure de titane aux températures de travail citées précédemment et que le schéma réactionnel pris comme hypothèse de départ est bien vérifié.

(*) Séance du 13 juin 1977.

(1) Par exemple dépôt de nickel à partir du nickel carbonyle suivant le procédé Mond.

(2) M. J. RAND, *J. Electrochem. Soc.*, 120, (5), 1972, p. 686 et 122, (6), 1975, p. 811.

(3) M. T. ANTHONY, M. L. H. GREEN et D. YOUNG, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, p. 1419.

(4) R. BUSBY, W. KLOTZBUCHER et G. A. OZIN, *Inorg. Chem.*, 16, (4), 1977, p. 822.

(5) S. HERZOG et R. TAUBE, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 306, 1960, p. 159.

(6) Les spectres de masse ont été réalisés par le Service central de Microanalyses du C.N.R.S.

(7) N. G. KEATS et L. A. SUMMERS, *J. Heterocycl. Chem.*, 13, (2), 1976, p. 369.

(8) G. CHARLOT, *Les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale*, 5e édition, Masson et Cie, Paris, 1966, p. 951.

(9) I. B. JOHNS, E. A. MCELHILL et J. O. SMITH, *J. Chem. Eng. Data*, 7, (2), 1962, p. 277.

Laboratoire de Chimie minérale et Cristallochimie,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 263,
École nationale supérieure de Chimie de Toulouse,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des halogénures aromatiques avec les oléfines fonctionnalisées en présence de dérivés du palladium* (II). Note (*) de MM. **Dariouche Salari** et **Ali-Akbar Entezami**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction de nitriles (acrylonitrile, cyanure d'allyle et méthacrylonitrile) et de cétones insaturées (vinylméthylcétone et oxyde de mésityle) avec le bromobenzène en présence d'un dérivé du palladium (II) (acétate, chlorure ou dichlorodibenzonitrile) de triphenylphosphine et de triéthylamine a permis de mettre en évidence une arylation préférentielle accompagnée de réactions secondaires, par exemple de dimérisation, dans le cas de la vinylmétylcétone ou de substitution d'un noyau benzénique sur un groupement méthyle (cas du méthacrylonitrile et de l'oxyde de mésityle).

The reaction of nitriles (acrylonitrile, allyl cyanide, methacrylonitrile) and of usaturated ketones (vinylmethylketone, mesityl oxide) with bromobenzene in the presence of a palladium (II) *derivative (acetate, chloride or dichlorodibenzonitrile), and of triphenylphosphine and triethylamine leads to a predominant arylation and to side reactions: dimerization in the case of vinylmethylketone, or substitution of a benzene nucleus on a methyl group, in the case of methacrylonitrile and of mesityl oxide.*

L'arylation des oléfines en présence de dérivés du palladium est une réaction intéressante puisqu'elle maintient la double liaison.

Elle a été réalisée par Heck [1] en utilisant des arylmercures et par Moritani [[2], [3], [4]] directement à partir de l'oléfine et du benzène; enfin Misoroki [[5], [6]], Julia [[7], [8]] l'ont obtenue en partant d'halogénures d'aryle (Pd^{II}, CH_3COONa, milieu méthanol).

Schéma (2)

Schéma (1)

Récemment Heck et Chalk [[9] à [13]] ont repris le travail de Misoroki en remplaçant l'acétate de potassium par des amines tertiaires et en utilisant comme coordinat la triphénylphosphine.

Nous avons repris ce dernier travail en nous adressant à des oléfines fonctionnalisées :
nitriles : acrylonitrile, méthacrylonitrile, cyanure d'allyle;
cétones : vinylméthyl cétone, oxyde de mésityle.

TABLEAU I

Oléfines	Acétate de palladium — Produit (*) Ol (%)	Φ Br (%)	I a	I b	P II	P III	Chlorure de palladium — Produit (*) Ol (%)	Φ Br (%)	I a	I b	P II	P III	Dibenzonitriledichloro (Pd) — Produit (*) Ol (%)	Φ Br (%)	I a	I b	P II	P III
$R_1 = H, R_2 = -CN$...........	56	70	13	42,6	–	–	55	57	15,5	35,5	–	–	55	51	13	39	–	–
$R_1 = CH_3, R_2 = -CN$.........	36	25	15	11	13	–	20	16	3,5	2,5	3	–	15	14	3	2,8	3	–
$R_1 = H, R_2 = -CH_2CN$.......	84	70	31	39	–	11	70	58	25	28	–	11	44	20	4,5	6,4	–	2

a, isomère *cis*. *b*, isomère *trans*. (*), par rapport au nitrile initial.
Ol = oléfine.

TABLEAU II

Oléfines	Acétate de palladium Ol (%)	Φ Br (%)	P I	P (*) II	P III	P IV	Chlorure de palladium Ol (%)	Φ Br (%)	P I	P (*) II	P III	P IV	Dibenzonitriledichloro (Pd) Ol (%)	Φ Br (%)	P I	P (*) II	P III	P IV
$R = R_1 = H, R_1 = -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$....................	78	43	–	–	65	10	66	33	–	–	52	8	42	29	–	–	28	11
$R = CH_3, R_1 = H, R_2 = -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$..............	32	26	6	11	–	–	21	18	4	8	–	–	18	13	5	9	–	–

II, contient deux isomères E et Z. (*), par rapport à la cétone initiale.

RÉACTION D'ARYLATION DES NITRILES INSATURÉS. — L'arylation des nitriles insaturés (acrylonitrile, méthacrylonitrile et cyanure d'allyle) a été obtenue par le bromobenzène, en présence de dérivés de palladium (II) (acétate, chlorure, dibenzonitriledichloro), de triéthylamine et de triphénylphosphine. Le schéma (1) présente la réaction d'arylation des nitriles insaturés [(9) à (13)].

RÉACTION D'ARYLATION DES CÉTONES INSATURÉES. — Les résultats obtenus lors de la réaction d'arylation la vinylméthylcétone et de l'oxyde de mésityle avec le même système catalytique, sont classés dans le tableau (II). Le schéma (2) montre la réaction d'arylation des cétones insaturées [(9) à (13)].

Cette réaction est accompagnée par une réaction de dimérisation cyclique dans le cas de la vinylméthylcétone que l'on peut schématiser ainsi :

$$2\left(\begin{matrix} CH_3{-}CO & & H \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}\right) \xrightarrow[P\,Ph_3,NEt_3]{Pd\ (II)}$$

CONCLUSION. — La réaction d'arylation obéit aux additions prévisibles sur des oléfines substituées, mais en présence d'un groupement méthyle porté sur la double liaison, il y a compétition avec l'arylation de ce radical.

Un dimère cyclique est obtenu dans le cas de la vinylméthylcétone. L'activité catalytique dépend du contre-ion du palladium. Elle est maximale pour l'acétate et minimale pour le dibenzonitriledichloropalladium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les réactions sont conduites dans des tubes scellés sous vide. Dans les conditions standard, nous avons utilisé les quantités de réactifs suivantes :

Pd (II) : 0,2 mmole, PPh_3 : 0,4 mole, Et_3N : 25 mmoles, oléfine : 20 mmoles, PhBr : 20 mmoles. Température : 95°C; durée : 16 h.

Les mesures ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil du type « 5700 Hewlett-Packard ».

La séparation des produits est faite par chromatographie préparative sur un appareil du type « Varian Autoprep 700 » et l'identification par les méthodes usuelles RMN et infrarouge.

(*) Séance du 9 mai 1977.
(1) R. F. HECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5518-5542.
(2) I. MORITANI et Y. FUJIWARA, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1119.
(3) S. DANNO, I. MORITANI et Y. FUJIWARA, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 4819.
(4) Y. FUJIWARA, I. MORITANI, S. DANNO, R. ASANO, S. TERANISHI et H. TANAKA, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 4815.
(5) T. MIZOKOKI, K. MORI, et A. OZAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 00, 1971, p. 581.
(6) K. MORI, T. MISORIKI et A. OZAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1975. p. 1505.
(7) M. JULIA et M. DUTEIL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 9-10, 1973, p. 2790,
(8) M. JULIA, M. DUTEIL, C. GÉRARD et E. KUNTZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 9-10, 1975, p. 2791.
(9) R. F. HECK et J. P. NOLLEY, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 14.
(10) H. A. DIECK, R. F. HECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, n° 4, 1974, p. 1133.
(11) H. A. DIECK, R. F. HECK, *J. Org. Chem.*, 40, n° 8, 1975, p. 1983.
(12) A. CHALK, S. A. MAGENNIS, *J. Org. Chem.*, 41, n°2, 1976, p. 275.
(13) A. CHALK, S. A. MAGENNIS, *J. Org. Chem.*, 41, n° 7, 1976, p. 1206.

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
associé au C.N.R.S. n° 81,
Institut de Chimie,
67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse alcaline des diacétates de diols : Influence de la structure du diol sur les constantes de vitesses. Assistance intramoléculaire des groupements hydroxy et acétoxy.* Note (*) de **Jacques Rotger, Michel Derbesy** et **Jean-Claude Traynard,** présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de vitesse de l'hydrolyse alcaline de mono et de diacétates de diols, dans le solvant mixte eau-acétone, montrent que les groupements hydroxy et acétoxy facilitent la réaction. L'assistance interne est fonction de la structure du diol, dans certaines structures privilégiées ces effets sont beaucoup plus importants et favorisent surtout l'assistance de l'hydroxy par rapport à celle de l'acétoxy.

The alkaline hydrolysis of diols mono and diacetates in aqueous acetone is favoured by hydroxyl and acetoxy groups. The internal facilitation depends on the structure of the diol. For some structures these effects are greatly enhanced and the hydroxyl assistance is much more favoured compared to the acetoxy one.

L'hydrolyse alcaline des diacétates de diols constitue un système de deux réactions consécutives compétitives du second ordre se déroulant selon le schéma

$$A+B \xrightarrow{K_1} C+D,$$
$$C+B \xrightarrow{K_2} E+D,$$

avec A, diacétate de diol; B, hydroxyde de sodium; C, monoacétate de diol; D, acétate de sodium; E, diol.

Nous avons publié précédemment [(1), (2)] le protocole opératoire et la méthode de calcul de ces constantes. Les esters étudiés ont des vitesses d'hydrolyse plus rapides que celles prévues à partir des effets inductifs, ce qui nous a amenés à envisager la participation des fonctions voisines très influencée par la structure du diol. Dans cette étude il est intéressant de comparer non seulement les constantes de vitesse mais aussi leurs rapports.

La meilleure connaissance des assistances intramoléculaires est importante car elle peut aider à la compréhension de la catalyse enzymatique qui procède par des mécanismes analogues.

I. Participation des fonctions voisines. — Les effets inductifs des groupements hydroxy et acétoxy sont favorables dans chacune des étapes de l'hydrolyse alcaline des diesters de diols, on doit donc observer des constantes de vitesse plus élevées que dans le cas des esters aliphatiques correspondants. Ces effets ne sont importants que lorsque la substitution est proche du centre réactionnel; or nous constatons que le monoacétate du butanediol-1.4 s'hydrolyse beaucoup plus vite que l'acétate de *n*-butyle (2) ce qui ne peut plus s'expliquer seulement à partir des effets inductifs.

Pour conforter cette hypothèse nous avons établi, à partir d'esters de formule $CH_3-C(=O)-O-(CH_2)_n-R$, le tableau I permettant la comparaison de l'influence des groupements hydroxy et méthoxy qui ont des effets inductifs pratiquement identiques (3). On constate pour $n = 2$ et surtout pour $n = 3$ que le groupement hydroxy est plus favorable que le groupement méthoxy ce qui confirme qu'il n'y a pas seulement des effets inductifs qui interviennent.

TABLEAU I

$n\diagdown$R	H	OCH_3	OH	$OCOCH_3$
2.	0,51 (5)	1 (4)	1,24 (2)	1,42 (2)
3.	0,70 (5)	1 (4)	1,41 (2)	1,18 (2)

Solvant : Eau, $\theta = 25°C$.

De même les effets inductifs du groupement acétoxy sont plus importants que ceux du groupement hydroxy ([6]). Or si pour $n = 2$ le groupement acétoxy est plus favorable que le groupement hydroxy, cas d'un diester vicinal où les effets inductifs sont particulièrement favorables, par contre pour $n = 3$ ceux-ci deviennent plus fables du fait de l'allongement de la chaîne, les effets internes sont plus importants et le groupement hydroxy a une influence plus grande.

Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Plusieurs auteurs [([7]), ([8])] ont montré que cette plus grande facilité à l'hydrolyse était due pour les hydroxy esters aux liaisons hydrogène qui, stabilisant l'état de transition, peuvent s'établir entre l'hydrogène de l'alcool et l'un des oxygènes de la fonction ester (*fig.* 1 et 2).

Balakrishnam et coll. ([8]) proposent le même modèle pour les diesters mais avec toutefois un phénomène d'une amplitude plus faible (*fig.* 3). Ces considérations sont confortées par les différences observées selon que le solvant utilisé est protique ou aprotique. En effet les premiers créent des liaisons hydrogène avec le substrat ce qui contrarie les assistances internes et change l'ordre de la réactivité. Par exemple dans le mélange eau-éthanol (50/50, v/v) le monoacétate de l'éthanediol-1.2 s'hydrolyse plus lentement que l'acétate d'éthyle, alors que dans le solvant mixte eau-acétone (50/50, v/v) on observe l'inverse ([10]). Les hydrolyses en milieu aqueux ne sont pas défavorables pour les assistances, mais c'est un cas particulier car l'eau est à la fois solvant et réactif, de plus tous les esters n'y sont pas solubles.

Nous nous sommes placés dans le cas où les substituants sont favorables en travaillant avec le solvant mixte eau-acétone (50/50, v/v).

Les valeurs absolues des constantes de vitesse n'ont pas grande utilité lorsqu'il s'agit de faire des études de réactivité; aussi nous avons choisi de comparer les vitesses d'hydrolyse des mono et des diesters à celle de l'ester aliphatique correspondant ([2]). Nous mesurons donc une somme d'effets favorables : effets inductifs et effets intramoléculaires. Les diesters étant symétriques il est nécessaire de diviser les constantes K_1 par deux pour ne tenir compte que de l'influence d'une fonction acétoxy.

Pour confirmer ces phénomènes intramolécualires, nous avons choisi de comparer les résultats obtenus pour des diesters de diols ayant des structures qui rapprochent les fonctions, et rendent la molécule plus rigide, à ceux obtenus pour les diesters de diols linéaires de même écartement.

II. Influence du groupement gemdiméthyle. — L'augmentation de la vitesse des réactions de fermeture de cycle par substitution géminée ou en fait par une substitution alkyle en général est un phénomène bien connu. Les constantes de vitesse de l'hydrolyse

Fig. 4

alcaline du diacétate du propanediol-1.3, de son homologue géminé le diacétate du diméthyl-2.2, propanediol-1.3, ainsi que celle des esters aliphatiques correspondants, sont rassemblées dans les tableaux II et III.

Tableau II

Diacétate du	K_1	K_2	K_2/K_1	Acétate du	K_0
propanediol-1.3	0,167	0,116	0,70	propanol-1	0,039 4
diméthyl-2.2 propanediol-1.3	0,068 3	0,093 5	1,37	diméthyl-2.2 propanol-1	0,011 8

Solvant : Eau/Acétone (50/50, v/v); $\theta = 25°C$, K en $l.mole^{-1}.s^{-1}$.

Tableau III

Constantes relatives

Diacétate du	K_0	$K_1/2$	K_2	K_2/K_1
propanediol-1.3	1	2,09	2,92	0,70
diméthyl-2.2 propanediol-1.3	1	2,89	7,92	1,37

La substitution par les deux méthyles ferme l'angle α de la molécule ([11]) (*fig.* 4) ce qui a pour conséquence de rapprocher les groupes portés par les carbones extrêmes. La molécule est également plus rigide car les rotations se font moins facilement, les assistances intramoléculaires sont donc favorisées. Dans le cas d'hydrolyses de monoesters d'acides dicarboxyliques les substituants alkylés sont favorables par effet inductif, il s'ensuit que la substitution accélère en valeur absolue la constante de vitesse ([12]).

Dans notre cas la substitution par des groupements alkyle introduit des effets défavorables, il s'ensuit une baisse des constantes en valeur absolue; mais si l'on compare par rapport à l'ester aliphatique correspondant (constante de vitesse K_0) qui lui possède ces mêmes substituants défavorables, nous avons une grande accélération. Les valeurs du tableau III montrent aussi que pour le même écartement des fonctions alcools du diol les esters géminés ont des assistances bien plus grandes. L'ensemble des résultats prouve l'effet favorable du groupement gemdiméthyle. Notons que le groupement hydroxy qui

peut intervenir par liaison hydrogène dans un cycle à 6 a une très grande influence (valeur 7,92), celle du groupement acétoxy, contrariée par l'encombrement stérique, a une influence moindre (valeur 2,89). Le rapport K_2/K_1 est égal à 1,37 ce qui montre : que le monoester s'hydrolyse, par rapport au diester, bien plus rapidement que ce que l'on observe généralement et que le groupement hydroxy est particulièrement favorable dans cette position.

(*) Séance du 13 juin 1977.

(1) J. Rotger et M. Derbesy, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 753.
(2) J. Rotger et M. Derbesy, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 377.
(3) R. W. Taft Jr., *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1956, p. 595.
(4) E. J. Salmi et R. Leimu, *Suomen Kemistilehti*, B, 20, 1947, p. 43.
(5) K. Pan, C. Chang et H. Hong, *J. Chinese Chem. Soc.*, serie II, 9, 1962, p. 89.
(6) A. J. Gordon et R. A. Ford, *The Chemist's Companion*, John Wiley and Sons, 1972, p. 153.
(7) T. C. Bruice et T. H. Fife, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1973.
(8) H. B. Henbest et B. J. Lovell, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1965.
(9) M. Balakrishnam, G. Venkoba Rao et N. Venkatasubramanian, *Aust. J. Chem.*, 27, 1974, p. 2325.
(10) M. Balakrishnam, G. Venkoba Rao et N. Venkatasubramanian, *Int. J. Chem. Kinetics*, 6, 1974, p. 103.
(11) A. J. Kirby et G. J. Lloyd, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1976, p. 1753.
(12) T. C. Bruice et U. K. Pandit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5858.

École Supérieure de Chimie de Marseille,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Sur la biogenèse de l'ellipticine.* Note (*) de **Gerhard Kunesch, Christiane Poupat, Nguyen van Bac, Gérard Henry, Thierry Sévenet** et **Pierre Potier**, transmise par M. Maurice-Marie Janot.

Plusieurs essais d'incorporation de précurseurs radioactifs (tryptophane et acide mévalonique) dans des plants d'*Ochrosia spp.* ont conduit à l'isolement d'apparicine **1** fortement marquée; l'incorporation dans l'ellipticine **3** n'a pu être démontrée.

A series of incorporations of radioactive precursors (trytophane and mevalonic acid) into several Ochrosia spp. *led to the isolation of highly active apparicine* **1**, *while the accompanying ellipticine* **3** *remained unlabelled.*

Depuis une quinzaine d'année, la biosynthèse des alcaloïdes indoliques a suscité de très nombreux travaux ([1]); pour ceux qui appartiennent aux trois groupes classiques : corynane, aspidospermane, ibogane, la mise en jeu d'une unité de tryptophane a été établie expérimentalement; elle se traduit, d'ailleurs, par la présence, dans leur structure, de deux atomes de C entre le noyau indolique et l'atome d'azote N_b.

Au contraire, la biosynthèse des alcaloïdes ne possédant pas cet enchaînement reste à démontrer. Deux groupes d'alcaloïdes sont concernés : ceux à qui il « manque » 1 C entre le noyau indolique et le N_b, c'est le cas de l'apparicine **1** et de l'uléine **2** et ceux qui possèdent 1 C « supplémentaire », c'est le cas de l'ellipticine **3**, de l'olivacine **5**, de l'ervatamine **6** et de leurs dérivés.

Pour ces alcaloïdes, plusieurs hypothèses de biosynthèse ont été avancées ([2]) à ([6]); la plus récente, proposée par Potier et Janot ([6]) (tableau I) est en accord, à quelques légères modifications près, avec les résultats obtenus pour l'apparicine par incorporation du tryptophane et de la stemmadénine dans des plants de *Aspidosperma pyricollum* [([7]), ([8])]. Mais, dans la même plante, les mêmes auteurs n'ont obtenu aucune incorporation significative des mêmes précurseurs dans l'uléine. De même, dans des plants d'*Aspidosperma australe*, ces auteurs ont démontré l'incorporation de tryptophane dans l'apparicine alors qu'ils n'ont obtenu jusqu'à maintenant aucune incorporation significative dans l'uléine, l'olivacine ou la guatambuine **4**.

Afin d'étudier la biosynthèse de l'ellipticine, nous avons effectué une série d'essais d'incorporation résumés dans le tableau II.

Ni le tryptophane, ni le mévalonate n'ont donc été incorporés de façon significative dans l'ellipticine.

On peut admettre que la non-incorporation du mévalonate, aussi bien dans l'apparicine que dans l'ellipticine (expérience 9) est d'origine purement technique : il faut se rappeler les difficultés rencontrées par différents auteurs pour démontrer l'incorporation de ce précurseur dans les alcaloïdes indoliques ([9]) ou autres ([10]). Au contraire, l'incorporation, à un taux particulièrement élevé, du tryptophane dans l'apparicine (expérience 8), semble exclure des difficultés liées au mode d'administration dans le cas de ce précurseur. L'origine tryptaminique de l'ellipticine est-elle mise en cause? Les nombreuses réactions complexes impliquées dans la biogenèse de cet alcaloïde expliquent-elles une incorporation trop

Tryptophane

H_3COOC CH_2OH

$-CH_2O$
Cyclisation

Apparicine 1

H_2O

$-Cl'_2O$

Uléine 2

CHO
$NH-CH_3$

$NH(CH_3)$

$N(CH_3)$

Série ellipticine

Guatambuine N_b Mét. 4

Série Olivacine

Ellipticine 3

Olivacine 5

Tableau I

$COOCH_3$
CH_3

6

TABLEAU II

Plante utilisée	Poids sec de plantes (g)	Lieu de l'expérience	Précurseur	Technique d'administration	Pourcentage d'incorporation dans	
					l'apparicine	l'ellipticine
1 Ochrosia silvatica	143	Gif : plante importée et acclimatée	D-L-tryptophane ^{14}C-2 (100 µ Ci)	Tiges coupées	—	Inactive
2 Ochrosia silvatica	152	Idem	Idem	Idem	—	Inactive
3 Ochrosia silvatica	131	Idem	Idem	Idem	—	Inactive
4 Ochrosia silvatica	142	Idem	Idem	Idem	—	Inactive
5 Ochrosia silvatica	—	Idem	Idem	Incorporation par les racines	—	Inactive
6 Ochrosia silvatica	90	Nouvelle-Calédonie : plantes sauvages	Idem	Tiges coupées	—	Inactive
7 Ochrosia silvatica	11	Idem	Idem	Incorporation par les racines	—	En raison des faibles quantités la mesure n'a pu être faite jusqu'à radio-activité constante
8 Ochrosia silvatica	446	Idem	Idem	Technique de la mèche	1,4 %	0,0027 %
9 Ochrosia elliptica	616	Gif : plante cultivée	D-L-mévalonate de sodium ^{14}C-2 (100 µ Ci)	Technique de la mèche	Inactive	Inactive (*)

(*) Dans le cas de l'*Ochrosia elliptica*, l'alcaloïde isolé est la méthoxy-10 ellipticine.

faible pour être mesurable? Dans ce dernier cas, l'incorporation de précurseurs plus « en aval » tels que la stemmadénine ou l'administration à des cultures de tissus d'*Ochrosia spp.*, plutôt qu'aux plantes elles-mêmes, pourrait être envisagée.

(*) Séance du 13 juin 1977.

(¹) Quelques références donnant accès aux nombreuses publications sur le sujet : R. B. Herbert, dans *The Alkaloids*, 5, éd. J. E. Saxton (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, Londres, 1975, p. 1; E. Leete, dans *Biosynthesis*, éd. T. A. Geissman, (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, Londres, 1, 1972, p. 160 et 178; 2, 1973, p. 126; 3, 1975, p. 134; 4, 1976, p. 111.; R. J. Parry, dans *Heterocyclic Compounds*, 25, Chap. III, 1972, éds. W. J. Houlihan, J. Wiley and Sons; J. Poisson, *Ann. pharm. fr.*, 32, 1974, p. 69; G. A. Cordell, *Lloydia*, 37, 1974, p. 219.

(²) R. B. Woodward, G. A. Iacobucci, F. A. Hochstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4434.

(³) E. Wenkert. *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 98.

(⁴) J. A. Joule, H. Monteiro, L. J. Durham, B. Gilbert et C. Djerassi, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4773.

(⁵) A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fan, Y. Langlois et P. Potier, *Chem. Comm.*, 1970, p. 517.

(⁶) P. Potier et M.-M. Janot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1727.

(⁷) J.-P. Kutney, V. R. Nelson et D. C. Wigfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4278.

(⁸) J.-P. Kutney, *Heterocycles*, 4, 1976, p. 429.

(⁹) E. Leete, S. Ghosal et P. N. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1962, p. 1068; A. R. Battersby, R. Binks, W. Lawrie, G. V. Parry et B. R. Webster, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 7459; T. Money, I. G. Wright F. mcCapra, A. I. Scott, *Proc. Nat. Acad. Sc., U.S.A.*, 53, 1965, p. 901.

(¹⁰) E. J. Herbert et G. W. Kirby, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1505.

C.N.R.S.,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Étude de la décomposition thermique de quelques hydroxydes de* N,N-*diméthylpyrrolidiniums* α-*substitués.* Note (*) de **Charles Glacet**, **Bruno Hasiak** et **Charles Dumas**, présentée par M. Henri Normant.

La pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1.1 pyrrolidiniums substitués en 2 s'effectue préférentiellement par attaque nucléophile d'un hydrogène porté par le carbone en 1'. La réaction est univoque dans le cas de l'hydroxyde de triméthyl-1.1.2 pyrrolidinium et de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 benzyl-2 pyrrolidinium. Dans le cas de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 phényl-2 pyrrolidinium, qui ne possède pas d'hydrogène en 1', la réaction s'effectue par attaque de l'hydrogène pseudoéquatorial porté par le carbone en 3.

Pyrolysis of hydroxides of 2-*substituted* 1,1-*dimethyl pyrrolidinium occurs preferably by nucleophilic attack of one hydrogen on the* 1' *carbon atom. The reaction is selective in the case of the hydroxide of* 1,1,1-*trimethyl pyrrolidinium and of the hydroxide of* 1,1-*dimethyl* 2-*benzyl pyrrolidinium. For the hydroxide of* 1,1-*dimethyl* 2-*phenyl pyrrolidinium which does not have any hydrogen on the* 1' *carbon atom, the reaction occurs by attack of the pseudo equatorial hydrogen on the* 3 *carbon atom.*

La dégradation thermique d'hydroxydes de pipéridiniums diversement substitués en α a été étudiée par Hasiak [(1), (2), (3)] et Benattar [(4), (5)]. Ils ont montré que cette réaction résulte, par ordre de préférence, de l'attaque nucléophile de l'hydrogène équatorial en 3, ou d'un hydrogène en 1', ou de l'hydrogène équatorial en 5. L'attaque d'un hydrogène en 1' est prépondérante lorsqu'il appartient au groupe méthyle, ou lorsqu'il est rendu plus acide par un substituant vinyle ou phényle; dans les autres cas, l'élimination consécutive à l'attaque de l'hydrogène équatorial en 3 est prépondérante.

Dans le cas d'un pyrrolidinium, l'antiparallélisme des liaisons C–H pseudoéquatoriales en 3 et 4 et des liaisons $C2-N^+$ et $C5-N^+$ est très imparfait; Angel (6) a montré que sous l'action de réactifs nucléophiles, les pyrrolidiniums non substitués s'ouvrent préférentiellement par réaction de substitution.

Notre étude porte sur la pyrolyse des hydroxydes de triméthyl-1.1.2; diméthyl-1.1 éthyl-2; diméthyl-1.1 phényl-2 et diméthyl-1.1 benzyl-2 pyrrolidiniums.

Des résultats précédents on pouvait donc s'attendre à ce que la réaction d'élimination par attaque nucléophile d'un hydrogène en 1' soit avantagée.

La synthèse des halogénures de pyrrolidiniums envisagés ci-dessus fera l'objet d'une publication ultérieure. Ces sels de pyrrolidiniums conduisent par action d'Ag_2O aux bases ammoniums quaternaires correspondantes.

Les résultats des pyrolyses des hydroxydes de diméthyl-1.1 pyrrolidiniums substitués en 2 I sont reportés dans le tableau.

Les produits majoritaires obtenus lors des pyrolyses des hydroxydes de I *a*, I *b* et I *d* sont des diméthylamino-1 alcènes-4 III. Ces composés proviennent d'une attaque du nucléophile sur un hydrogène porté par le carbone en 1' de la chaîne latérale. De part la

stéréochimie de la molécule I, l'amine sera de préférence sous forme E (seul isomère isolé dans le cas de III *d*), car l'ammonium quaternaire sera surtout dans la configuration ci-dessous (le groupement R′ vers l'extérieur du cycle).

$R-CH=CH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$
IV b,c

$R'-CH=CH-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$
III a,b, d

Les amines IV obtenues lors des pyrolyses des hydroxydes I *b* et I *c* sont des diméthylamino-1 alcènes-3. Ils proviennent d'une attaque du nucléophile sur l'hydrogène pseudoéquatorial porté par le carbone en 3 du cycle. Toujours pour des raisons stéréochimiques, les amines IV seront de préférence sous forme E.

I → II

$(CH_3)_2N-(CH_2)_3-CH=CH-R'$ III

$(CH_3)_2N-(CH_2)_2-CH=CH-R$ IV

$(CH_3)_2N-CH_2-CH=CH-CH_2-R$ V

a : $-R=-CH_3$; $-R'=-H$
b : $-R=-C_2H_5$; $-R'=-CH_3$
c : $-R=-C_6H_5$
d : $-R=-CH_2-C_6H_5$; $-R'=-C_6H_5$

TABLEAU

Composition des pyrolysats en moles pour-cent

Hydroxydes	Rdt (%)	II	III	IV	V	Divers
a................	80	–	100	–	–	–
b................	80	–	84	15	–	1
c................	87	2	–	92 ([b])	6	–
d................	77	–	98 ([a])	–	–	2

([a]), isomère E; ([b]), 2 % isomère Z et 90 % isomère E.

L'amine V *c* ne peut s'expliquer par l'élimination de l'hydrogène pseudoéquatorial porté par le carbone en 4 du cycle, car cette attaque conduirait alors au diméthylamino-1 phényl-1 butène-3 qui n'a pas été décelé. Il faut donc attribuer la formation de l'amine V *c* à une isomérisation de l'amine IV *c* dans le milieu basique. Hasiak ([8]) et Benattar ([5]) avaient déjà observé des résultats semblables. Il est à remarquer que nous n'avons jamais détecté de produits résultants de l'attaque d'un hydrogène porté par le carbone en 4 du cycle.

Les analyses des mélanges ont été effectuées par CPV sur une phase fixe constituée de 75 % de « Carbowax 20 M » et de 25 % de potasse déposés sur « Chromosorb P ».

Pour les amines III *b* et IV *b* dont les temps de rétentions sont identiques, la composition a été déterminée par RMN. Les composés IV *c* Z et V *c* ont été identifiés à partir d'un échantillon de mélange isolé par CPV préparative.

Les amines III *a* [9], III *d* [8], IV *b* [10] et la pyrrolidine II *c* [11] étaient connues. L'amine IV *c* E obtenue par distillation a été caractérisée à l'aide de l'analyse élémentaire, de l'indice d'hydrogène de la réfraction moléculaire et des constantes spectroscopiques infrarouge et RMN.

Les amines III *b* et IV *b* ayant en CPV des temps de rétention identiques ont été comparées en CPV, à des échantillons synthétisés suivant :

+ Cl_2 → Cl, Cl → CH_3MgBr → Cl, CH_3 ↓ Na

$(CH_3)_2N-(CH_2)_3-CH=CH-CH_3$ ← 1°) PBr_3 2°) $(CH_3)_2NH$ ← $HO-(CH_2)_3-CH=CH-CH_3$

IIIbE

$C_2H_5-C\equiv CNa$ + C–C (O) → NH_3 Liq. → $C_2H_5-C\equiv C-CH_2-CH_2-OH$

↓ 1°) $SOCl_2$ 2°) $NH(CH_3)_2$

$C_2H_5-CH=CH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ ← H_2/Pd Lind. ← $C_2H_5-C\equiv C-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

IVb Z

$C_2H_5-CH=CH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ ← Na/NH_3 liq. ← $C_2H_5-C\equiv C-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

IVb E

Les amines IV *c* Z et V *c*, ont, elles aussi, même temps de rétention en CPV; leur structure a été déterminée par hydrogénation et par RMN. Ce dernier moyen nous a aussi permis de déterminer les proportions des deux composés présents dans le mélange.

DESCRIPTION DES COMPOSÉS OBTENUS INCONNUS. — *Diméthylamino*-1 *hexène*-4 E (III *b*). — $C_8H_{17}N$: $É_{100}$ 83°; n_D^{23} 1,428 9.

Infrarouge : 1 655 cm^{-1}, (f) : $\nu_{C=C}$; 967 cm^{-1} (TF) : δ $-CH=CH-$ E.

RMN (CCl_4/TMS) :

$$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH}=\overset{4}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_2}-\overset{1'}{N(CH_3)_2}.$$

$\delta = 1{,}25\text{-}1{,}75.10^{-6}$ (5 H) : protons 2 et 6;

$\delta = 1{,}80\text{-}2{,}35.10^{-6}$ (10 H) dont singulet à $2{,}10.10^{-6}$: protons en 1, 3 et 1';

$\delta = 5{,}35\text{-}5{,}50.10^{-6}$ (2 H) : protons en 4 et 5.

Chloro-1 *hexyne*-3. – C_6H_9Cl : $É_{47}$ 52°; n_D^{23} 1,454 0.

RMN :

$$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_2}-Cl.$$

$\delta = 0{,}95\text{-}1{,}30.10^{-6}$ (3 H) : protons en 6;

$\delta = 1{,}95\text{-}2{,}80.10^{-6}$ (4 H) : protons en 2 et 5;

$\delta = 3{,}40\text{-}3{,}75.10^{-6}$ (2 H) : protons en 1.

Diméthylamino-1 *phényl*-4 *butène*-3 *E* (IV *c*). — $C_{12}H_{17}N$: $\acute{E}_{15}$ 135°; n_D^{23} 1,534 2.

Infrarouge : 1 640 cm^{-1}, (f) : $\nu_{C=C}$ conjuguée; 1 590 cm^{-1} (F) : $\nu_{C=C}$ du noyau aromatique; 965 cm^{-1} (F) : δ —CH=CH— E.

RMN :

$$\overset{4}{C_6H_5-CH}=\overset{3}{CH}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_2}-\overset{1'}{N(CH_3)_2}.$$

δ = 1,90-2,60.10^{-6} (10 H) dont singulet à 2,20.10^{-6} : protons en 1,2 et 1';

δ = 6,10-6,50.10^{-6} (2 H) : protons en 3 et 4;

δ = 7,10-7,60.10^{-6} (5 H) : protons du noyau aromatique.

(*) Séance du 13 juin 1977.

(1) B. Hasiak et C. Glacet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 719.
(2) C. Glacet et B. Hasiak, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1988.
(3) B. Hasiak et C. Glacet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 899.
(4) C. Glacet, B. Hasiak et A. Benattar, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1085.
(5) A. Benattar, B. Hasiak et C. Glacet, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 295.
(6) J. Angel, *Comptes rendus*, 257, série C, 1963, p. 920.
(7) A. Ladenburg, M. Mugdan et O. Brzostovicz, *Ann. Chem.*, 279, 1894, p. 344.
(8) B. Hasiak, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1531.
(9) C. Harries et F. Düvel, *Ann. Chem.*, 410, 1915, p. 57.
(10) M. Olomucki, *Ann. Chim.*, 1960, p. 845.
(11) L. C. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2543.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Composition et stabilité des complexes mixtes iodure-thiocyanate de l'argent* (I). Note (*) de **Anne Pailliotet, Françoise Garatin** et **Jacques Pouradier,** présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La solubilité de l'iodure d'argent dans les solutions aqueuses d'iodure et de thiocyanate de potassium a été déterminée à 25°C. Les mesures, faites à force ionique constante (2,5) ajustée par addition de nitrate de potassium, ont mis en évidence la formation de complexes mixtes iodure-thiocyanate de l'argent (I). Les constantes de dissociation de ces complexes ont été déterminées.

The solubility of silver iodide in aqueous solutions of potassium iodide and potassium thiocyanate has been determined at 25°C. *The measurements, performed at constant ionic strength* (2,5) *adjusted by addition of potassium nitrate, reveal the formation of mixed silver* (I) *iodide-thiocyanate complexes. The dissociation constants of these complexes have been calculated.*

Recherchant les causes de la surconcentration en iodure de certains révélateurs photographiques usagés ([1]) nous avons envisagé diverses éventualités de dissimulation de l'iodure et avons en particulier porté notre attention sur les complexes argentiques mixtes associant les ions iodure à différents constituants des révélateurs. Les premières mesures ont porté sur le système iodure-sulfite ([2]), celles rapportées dans ce mémoire considèrent le système iodure-thiocyanate.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — La solubilité de l'argent (I) dans les solutions aqueuses mixtes d'iodure et de thiocyanate de potassium a été mesurée à $25 \pm 0,1$°C selon la technique décrite précédemment ([2]).

L'appareillage comprenait :

— la pile :

Électrode d'argent ou argent-sulfure d'argent	Solution aqueuse de concentration molaire m_1 en iodure de potassium m_2 en thiocyanate de potassium $2,5-(m_1+m_2)$ en nitrate de potassium	Électrode de référence au calomel saturée

— une électroburette automatique;

— un potentiomètre enregistreur équipé d'un tiroir à haute impédance (10^{12} Ω).

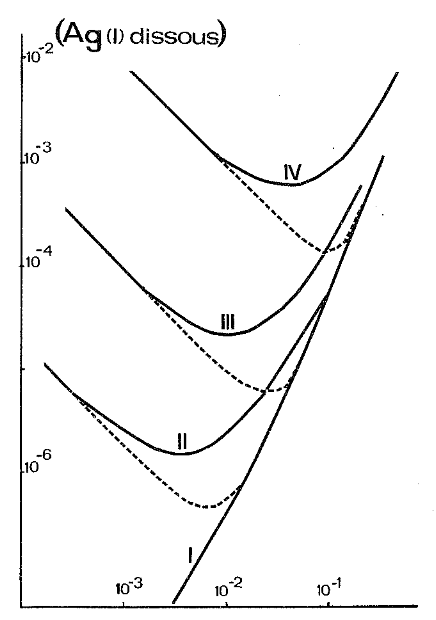
Quelques essais préliminaires ont permis de situer le domaine de prédominance des complexes mixtes et, débordant largement ce domaine pour disposer de repères sûrs, les mesures ont porté sur une cinquantaine de mélanges dont les concentrations étaient comprises entre les limites indiquées ci-après :

$$3.10^{-4} \leqq m_1 \leqq 2.10^{-1} \qquad 0,0 \leqq m_2 \leqq 1,0$$

ce qui correspondait à des teneurs totales en argent dissous à saturation variant entre 2.10^{-6} et 3.10^{-3} M.

Afin de minimiser les variations des coefficients d'activité, la force ionique des solutions a été ajustée à une valeur suffisamment élevée (2,5) pour que, le sel neutre ajouté étant toujours le soluté prépondérant, les changements de composition aient peu d'influence.

Malgré les traitements de purification, le thiocyanate utilisé contenait des traces (<0,01 %) de cyanure. Ce sel, qui forme avec les ions argent des complexes très stables, aurait entraîné des erreurs par excès si l'on n'avait eu soin de réduire considérablement la concentration de ses ions libres en acidifiant les solutions expérimentées et en effectuant les mesures à des pH inférieurs de plusieurs unités au pK_a de l'acide cyanhydrique (9,2). En fait, cette précaution s'imposait tout particulièrement pour les solutions les moins solvantes vis-à-vis de l'iodure d'argent, où, s'il n'avait été empêché d'agir, le cyanure aurait entraîné des accroissements de solubilité de plusieurs dizaines de %.



Concentrations en KSCN : I, 0,0 M; II, 0,1 M; III, 0,3 M; IV, 1,0 M.

Interprétation des résultats. — Les données expérimentales sont résumées par la figure 1 où, pour chacune des concentrations en thiocyanate expérimentées, on a reporté en trait plein les variations de la solubilité de l'argent (I) dans les solutions mixtes en fonction de la teneur en iodure (coordonnées logarithmiques). Les courbes en présence de thiocyanate présentent un minimum accentué et, sauf aux faibles concentrations en iodure, s'écartent significativement de celles (pointillé) représentant la participation conjuguée des complexes argent (I)-iodure et argent (I)-thiocyanate. L'exhaltation de la solubilité, qui peut atteindre un facteur 6, indique la présence de complexes mixtes de stabilité équivalente ou supérieure à celle des complexes homogènes de même degré de coordination, la distance entre les courbes en trait plein et en pointillé donnant directement la concentration $C_{M(I^-, SCN^-)}$ de l'argent dissous sous forme de ces complexes.

Compte tenu des valeurs respectives des produits de solubilité des sels d'argent susceptibles de se former et des concentrations relatives des coordinats, la phase solide en équilibre avec les solutions saturées est toujours constituée par de l'iodure d'argent. Dans ces conditions, l'activité des ions argent libres est limitée par celle des ions iodure. Aux concentrations mises

en œuvre, elle n'excède jamais 10^{-12} et cette valeur est suffisamment faible pour que l'on puisse, dans les calculs, négliger les complexes polynucléaires formés avec les ions thiocyanate ([3]) et iodure ([4]).

En désignant par $K_{app,i,j}$ la constante de dissociation apparente ([6]) du complexe mixte $AgI_i(SCN)_j^{(i+j-1)(-)}$;
on peut écrire :

$$C_{M(I^-,SCN^-)} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} (AgI_i(SCN))_j^{(i+j-1)(-)},$$

$$= K_{sp,AgI} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \frac{(I^-)^{i-1}(SCN^-)^j}{K_{app,i,j}},$$

n étant le nombre maximal de coordinats susceptibles de se fixer sur l'argent.

L'ion Ag^+ étant au maximum tétracoordonné ($n=4$), le nombre de complexes mixtes susceptibles de se former ne peut excéder 6. Il suffirait donc théoriquement de disposer de six mesures judicieusement réparties dans le domaine de prépondérance des complexes mixtes pour pouvoir déterminer leurs constantes de dissociation. Malheureusement, les incertitudes expérimentales rendent les calculs d'autant plus hasardeux que le nombre de complexes coexistant en solution est plus élevé et il est souvent difficile de différencier un complexe unique $AgI_i(SCN)_j^{(i+j-1)(-)}$ d'un mélange de deux complexes voisins ayant le même degré de coordination que le complexe unique :

$$AgI_{i-1}(SCN)_{j+1}^{(i+j-1)(-)} + AgI_{i+1}(SCN)_{j-1}^{(i+j-1)(-)},$$

ou des degrés de coordination $i+j-1$ et $i+j+1$ encadrant celui du complexe unique. De ce fait, il n'est pas rare, comme l'ont signalé plusieurs auteurs ([5]), que l'analyse mathématique des données expérimentales par une méthode d'optimisation conduise à attribuer à certains complexes des constantes de dissociation négatives inacceptables physiquement.

Le problème ne s'était pas posé lors de l'étude ([2]) du système argent (I)-sulfite-iodure où la nette prépondérance des trois complexes mixtes les moins coordonnés avait permis de simplifier le système d'équations. Il devient par contre extrêmement ardu ici où la stabilité élevée des complexes homogènes tétracoordonnés n'autorise aucune simplification.

Après avoir vérifié que nos mesures concordaient avec les données de la littérature dans les domaines de prépondérance des complexes homogènes, nous avons essayé plusieurs méthodes d'optimisation pour interpréter les résultats afférents aux complexes mixtes. Il semble, d'après les ensembles de valeurs obtenues que les constantes de dissociation varient de façon continue lorsqu'on passe progressivement des complexes homogènes d'un coordinat à ceux de l'autre coordinat.

Nous fiant à cette observation, nous avons calculé les paramètres recherchés en postulant une variation continue des propriétés.

Les pK ainsi calculés sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

$AgI(SCN)^-$	10,3	–	–	–	–
$AgI(SCN)_2^{2-}$	11,3	$AgI_2(SCN)^{2-}$	12,9	–	–
$AgI(SCN)_3^{3-}$	12,0	$AgI_2(SCN)_2^{3-}$	13,7	$AgI_3(SCN)^{3-}$	14,3

(*) Séance du 27 juin 1977.

(1) R. M. EVANS, W. T. HANSON et P. K. GLASOE, *J. Mot. Pict. Eng.*, 40, 1943, *p.* 97-106.

(2) A. PAILLIOTET, F. GARATIN et J. POURADIER, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 55.

(3) J. POURADIER et A. PAILLIOTET, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 53.

(4) J. KRATOHVIL, B. TEŽAK et V. B. VOUK, *Arhiv. Kem.*, 26, 1954, p. 191-209.

(5) G. C. BOMBI, G. A. SACCHETTO et C. MACCA, *J. Electroanal. Chem.*, 63, 1975, p. 221-230; A. CUMMINGS, *Thèse*, Brigham Young University, Ph. D., 1974, p. 32-33.

(6) On n'envisagera pas ici les constantes thermodynamiques vraies, car l'évaluation des coefficients d'activité devient difficile dès que la force ionique est élevée.

Centre de Recherches Kodak-Pathé,
30, *rue des Vignerons,*
94300 *Vincennes.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interactions ioniques en solutions aqueuses. Cas des sulfates et des fluorosulfates.* Note (*) de **Pierre Vast** et **Ahmed Addou**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres Raman des solutions aqueuses de sulfates et de fluorosulfates présentent des glissements de fréquences suivant les cations ou les autres anions présents en solution. Les auteurs les interprètent en faisant intervenir le produit des fréquences des vibrations symétriques (règle du produit de Teller et Redlich) reliable aux taux de liaisons $d\pi\, p\pi$ existant dans ces édifices.

Ce produit de fréquences pourrait être fonction de la dureté ou de la mollesse selon l'échelle de la H.S.A.B. de Pearson, des cations ou des autres anions présents.

Raman spectra of aqueous solutions of sulfates and fluorosulfates salts show frequency shifts depending on the nature of the other solutions cations or anions. The authors interpret these shifts by considering the frequency product of the symmetrical stretchings (Redlich and Teller's product rule) related to the dπ pπ *ratio bonding in these structures.*

This frequency product could be a function of hardness or softness of the other ambient anions or cations in the Pearson H.S.A.B. Scale.

Lorsque l'on compare les spectres moléculaires des sulfates et de ses dérivés monosubstitués XSO_3^- cristallisés, il apparaît que les fréquences de vibration fondamentale varient plus ou moins suivant la nature du cation. Ce phénomène est d'ailleurs très important pour la vibration d'élongation ν_{S-F} dans les fluorosulfates ([1]). En appliquant la règle de Teller et Redlich à des substitutions non isotopiques ([2]) l'un de nous a montré dans le cas des sels monovalents que les produits P des fréquences d'espèce A_1 pour les composés monosubstitués XSO_3^- de symétrie $C_3\, v$, et, d'espèce A_1 et F_2 pour les sulfates de symétrie $\mathscr{T}\, d$, varient linéairement en fonction du rayon ionique du cation [([3]), ([4])]. Ceci peut s'expliquer par une rétrodonation variable des électrons des 4 atomes entourant l'élément soufre, par liaison $d\pi\, p\, \pi$ sous l'influence du pouvoir polarisant du cation associé [([3]), ([4])]. La présence de cation à faible rayon ionique provoque une contraction globale de l'édifice anionique.

Il semble en outre que cette variation du produit de fréquences dépend peu de la phase dans laquelle ces composés sont étudiés.

Nous nous sommes proposé d'appliquer ce raisonnement aux sulfates et fluorosulfates en solution et notre étude par spectroscopie Raman (« Coderg pH 1 ») a porté sur les solutions aqueuses de sels alcalins. Il est bien connu que les spectres moléculaires de sels polyatomiques en solution présentent des glissements de fréquence qui dépendent de la concentration en sel, de sa nature et de la concentration des autres ions présents dans la solution. Les interactions ioniques qui y apparaissent sont très complexes et il est difficile de différencier l'influence due aux ions, à la solvatation de ceux-ci et aux liaisons hydrogène existant dans les solutions aqueuses.

A notre connaissance, peu de travaux ont traité de ce sujet par spectroscopie Raman. Toutefois, nous signalons les résultats de Vollmar ([5]) et Hester et Plane ([6]).

La principale difficulté réside dans l'exploitation des résultats expérimentaux provenant de solutions aux forces ioniques très différentes. Par ailleurs, le faible glissement des fréquences nous a obligés à comparer des séries de mesures faites avec le même appareil et dans des conditions expérimentales identiques.

A partir de nos résultats, ainsi que ceux de Hester et Plane [6], il est impossible de trouver une relation simple entre produit de fréquences d'espèce A_1 et F_2 pour les sulfates et le rayon ionique du cation associé, nu ou hydraté. Néanmoins, à quelques exceptions près, les valeurs les plus élevées sont obtenues pour les cations Li^+, Mg^{++}, Al^{+++} et les plus basses pour les cations Cd^+, Cu^{++}, Ag^+. Or ces cations sont respectivement des acides durs et des acides mous selon la classification de la H.S.A.B. de Pearson [7]. Nous avons donc été amenés à relier la variation du produit de fréquence $P_{A_1 F_2}$ des ions sulfate en solution aqueuse à la dureté relative des cations associés. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étendu notre étude spectroscopique aux interactions anion-anion.

En effet, dans un travail précédent [8] nous avons montré que le comportement à l'humidité des ions sulfate était très différent en présence d'iodures. Selon la théorie de la H.S.A.B. [7] cet ion est une base molle. Si le produit $P_{A_1 F_2}$ dépend de la dureté ou de la mollesse des ions en solution nous pouvions nous attendre à un abaissement de sa valeur par addition d'ions I^- à une solution de sulfate. C'est ce que nous avons trouvé. Pour une solution de sulfate d'ammonium de concentration 14 moles/l nous avons trouvé une valeur de $P_{A_1 F_2}$ de $6\,800.10^5\ (cm^{-1})^3$. L'addition d'iodure d'ammonium jusqu'à saturation abaisse sa valeur à $6\,590.10^5\ (cm^{-1})^3$. Par contre l'addition de fluorure d'ammonium (F^- est une base dure) donne une variation inférieure à la précision de nos mesures. Notre choix de l'ion ammonium comme cation vient du fait que pour ce sel à l'état solide [4] ou en solution, le produit $P_{A_1 F_2}$ est pratiquement constant, ce qui s'explique par le fait que l'ion NH_4^+ a une dureté comparable à celle de l'eau et surtout ne destructure pas cette dernière [5].

L'addition d'iodure ou de fluorure à des solutions de sulfates métalliques provoque par contre des glissements de fréquences très faibles. Nous en déduisons que pour des ajouts salins, à des solutions de sulfates, l'effet du cation est prépondérant sur celui de l'anion.

Lorsque l'on étudie des solutions aqueuses d'ions FSO_3^- nous retrouvons les mêmes phénomènes. Les produits de fréquences P_{A_1} de solutions de fluorosulfates de lithium et de césium tendent vers les valeurs obtenues pour les sels solides [3] lorsque les solutions sont de plus en plus concentrées. Par contre la variation du produit P_{A_1} pour le sel d'ammonium est très faible et a une valeur pratiquement égale à celle obtenue pour le sel cristallisé [4].

De même l'addition jusqu'à saturation de fluorure d'ammonium ou d'iodure d'ammonium à une solution molaire de fluorosulfate d'ammonium fait varier respectivement le produit de fréquence P_{A_1}, de la valeur $4\,670.10^5$ aux valeurs $4\,720.10^5$ et $4\,580.10^5$. Nous remarquons également ici l'action prépondérante des ions iodure sur les ions fluorure.

En conclusion, il apparaît que le comportement spectroscopique des ions sulfate et fluorosulfate en solution aqueuse peut être imputable à une contraction, plus ou moins forte, des édifices anioniques fonction de la dureté des cations ou des autres anions présents. Les résultats expérimentaux d'autres travaux concernant par exemple les ions nitrate [[5], [6], [9]] ou iodure [10], [11] en solution aqueuse peuvent trouver également un début d'interprétation en faisant intervenir la dureté ou la mollesse des autres ions présents. C'est ce que nous nous proposons d'étudier prochainement.

(*) Séance du 23 mai 1977.

([1]) D. A. Edwards, M. J. Stiff et A. A. Woolf, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 3, 1967, p. 427.
([2]) C. Cerf, *Thèse*, Lille, 1972.
([3]) Deporcq-Stratmains, et P. Vast, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 453.
([4]) P. Vast, M. Deporcq-Stratmains, *Rev. Chim. min.*, 14, 1977, p. 20.
([5]) P. M. Vollmar, *J. Chem. Phys.*, 39, (9), p. 2239.
([6]) R. E. Hester et R. A. Plane, *Inorg. Chem.*, 3 (5), 1964, p. 769.
([7]) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45, 1968, p. 581 et 45, 1968, p. 643.
([8]) A. Addou et P. Vast, *Ann. Chim.*, 1, 1976, p. 281.
([9]) N. Arnal et P. Viallet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3799.
([10]) D. Meyerstein et A. Treinin, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 446.
([11]) G. Stein et A. Treinin, *Trans. Farad. Soc.*, 46, 1960, p. 1393.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie minérale I,
Bât. C 8,
B.P. n° 36.
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le paramagnétisme des composés d'insertion de potassium dans le graphite après traitement par des solvants donneurs π ou n.* Note (*) de **Ilia Rashkov**, **Gérard Merle**, **Jean Golé** et **Ivan Panayotov**, présentée par M. Georges Champetier.

Les modifications des spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) des composés d'insertions (CI) binaires du potassium dans le graphite après ternarisation par des composés donneurs π ou *n* sont étudiées.

Les spectres des CI ternaires contenant des donneurs π sont analogues à ceux des CI binaires initiaux, alors que les spectres des CI ternaires contenant des donneurs *n* ressemblent à ceux des composés ternaires préparés en traitant le graphite par des anions-radicaux d'hydrocarbures aromatiques.

Les données expérimentales relatées ici prouvent que certaines hypothèses précédemment formulées pour expliquer le paramagnétisme des composés ternaires ne sont pas valables.

Modifications of electronic paramagnetic resonance (EPR) *of graphite-potassium binary inclusion compounds* (IC) *after ternarization with π or n-donors are examined.*

The spectra of the IC *ternarized with π-donors are similar to those of the initial binar ones. Therefore the* IC *compounds ternarized with n-donors are similar to those obtained with solutions of aromatic hydrocarbons radical-anions.*

All the experimental data related here goes to prove that some of the previously emitted hypothesis explaining the paramagnetism of ternary compounds are not valid.

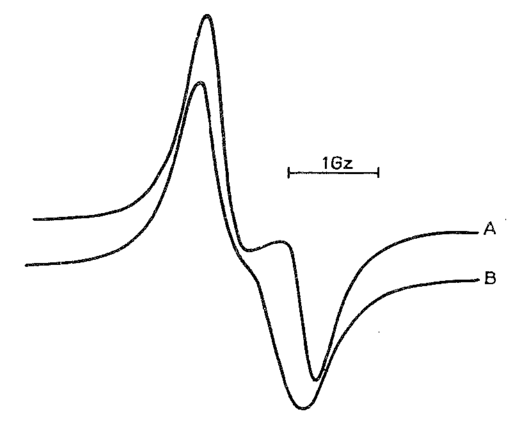
Selon une précédente Note de Rose et coll. (1) le paramagnétisme des CI ternaires, préparés à partir du graphite et des solutions des anions-radicaux aromatiques en présence de solvants polaires (2), est dû entièrement aux résidus de ces anions-radicaux inclus entre les couches graphitiques. Or les CI ternaires obtenus à partir des CI binaires, c'est-à-dire sans l'intervention des anions-radicaux aromatiques sont aussi paramagnétiques (3). D'autre part Ginderow (4) suppose que le paramagnétisme des CI ternaires est dû uniquement aux atomes des métaux alcalins non ionisés entre les couches graphitiques. Ces hypothèses amènent leurs auteurs à estimer (en utilisant les données expérimentales de la concentration des électrons libres fournies par la RPE) la quantité des anions-radicaux des hydrocarbures aromatiques ou la quantité du métal alcalin non ionisé inséré entre les couches graphitiques.

Or, tant les analogies de constitution que de nombreuses propriétés communes présentées par les CI binaires et les CI ternaires suggèrent que le paramagnétisme de ces deux sortes de composés est dû aux électrons de la bande π des couches graphitiques. D'ailleurs Herold et coll. (6) ont récemment obtenu, avec le composé binaire LiC_6, des résultats qui seraient en accord avec cette hypothèse.

La présente Note a précisément pour objet l'étude des changements observés dans les spectres de RPE des CI binaires après ternarisation par des donneurs π ou *n*, avec comme perspective de vérifier ou d'infirmer l'hypothèse de Rose. Accessoirement on espère obtenir des données supplémentaires concernant l'influence de ces donneurs sur le paramagnétisme des CI.

La préparation des CI binaires initiaux du potassium KC_{16}, KC_{24} et KC_{37}, leurs traitements avec les donneurs π ou *n* et l'analyse des CI ternaires obtenus ont été faits selon les méthodes déjà décrites [(7), (9)], sous vide, dans des récipients entièrement scellés en verre. Le graphite de Madagascar utilisé à été purifié et moulu (particules de 100 à 125 μ).

Les composés binaires ont d'abord été traités avec des donneurs π tels que : le benzène (Bz), le toluène (Tol) et le naphtalène (Naph); avec des donneurs n tels que : le tétrahydrofuranne (THF), le diméthoxyéthane (DME) et le triglyme (TG) ou avec des mélanges de donneurs π et n. Les composés obtenus sont du type : KC_xAr_y (où x = 16, 24 et 37; Ar = Bz, Tol ou Naph et y = 0,5 à 1); KC_xEt_y (où x = 16, 24 et 37; Et = DME ou THF, y = 0,5 et z = 0,8 à 1). Les spectres RPE ont été enregistrés à température ordinaire, sous vide dans des capillaires de verre mince à l'aide d'un spectromètre « Varian ».



Spectres RPE des CI ternaires.
A, $KC_{37}DME$; B, $KC_{37}Bz_{0,5}DME_{0,8}$.

1. CI BINAIRES TRAITÉS AVEC LES DONNEURS π. — Les spectres RPE des CI ternaires obtenus sont analogues à ceux des CI binaires initiaux. Le spectre RPE présente un signal net et aucune structure hyperfine apparente. Il est de forme asymétrique et sa largeur ΔH est comprise entre 10 et 13 Gs. L'obtention des CI ternaires ne provoque pas de changement considérable dans le nombre de spins par atome gramme de potassium, qui reste de l'ordre de 10^{21}. La valeur du facteur g est très proche de celle de l'électron libre. Il s'ensuit que l'augmentation de l'écartement des couches graphitiques dû à l'introduction de la molécule aromatique entre le cation potassium et la couche graphitique ne provoque aucun changement dans le spectre RPE du CI, ce qui est en bonne concordance avec la suggestion que nous avions faite précédemment concernant l'orientation parallèle des molécules aromatiques aux couches graphitiques, formant ainsi une couche pseudo-graphitique [([7]), ([9])].

2. CI BINAIRES TRAITÉS AVEC LES DONNEURS n. — Les spectres RPE des CI ternaires obtenus sont différents de ceux des CI binaires initiaux. ΔH est comprise entre 1,2 et et 2,3 Gs. Le signal a une forme considérablement plus symétrique et montre une légère tendance à l'apparition d'une structure hyperfine (*fig.* A). Par leur forme et leur largeur ces signaux sont analogues à ceux des CI ternaires obtenus en traitant du graphite avec des anions-radicaux des hydrocarbures aromatiques. Les CI ternaires obtenus par cette méthode de ternarisation possèdent un nombre de spins par atome gramme de potassium de l'ordre de 10^{21} et la valeur du facteur g est proche de celle de l'électron libre.

Les spectres des composés du type $KC_xAr_yEt_z$ sont semblables aux spectres des CI ternaires avec les donneurs *n*. La courbe B de la figure représente le spectre RPE du composé $KC_{37}(Bz)_{0,5}(DME)_{0,8}$. L'identité des spectres RPE des CI ternaires selon la méthode de Golé et coll. ([10]) montre que le paramagnétisme de ces composés n'est pas dû uniquement aux anions-radicaux des hydrocarbures aromatiques insérés dans l'espace interplanaire des CI. Donc, la détermination, proposé par ces auteurs, de la quantité des anions-radicaux de l'hydrocarbure aromatique inséré dans le CI ternaire à l'aide des spectres RPE est incorrecte.

Il est probable que le changement de la forme et de la largeur du signal soit dû à la solvatation de cations qui empêche le recouvrement des orbitales atomiques du potassium avec les orbitales π des atomes du carbone de la couche graphitique. D'autre part la valeur du facteur g des CI binaires et ternaires est très proche de celle de l'électron libre (2,002 3 à 2,003 1). Elle diffère essentiellement de celle des métaux alcalins (pour le potassium $g = 1,992\,7$) ([11]). Ces résultats mettent en doute l'hypothèse de Ginderow ([4]) et les valeurs de la quantité du métal non ionisé inséré dans le CI ternaire calculées selon l'hypothèse de cet auteur.

(*) Séance du 13 juin 1977.

([1]) M. Rose, C. Naccache et J. Golé, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 421.
([2]) Co-Minh-Duc, *Thèse*, n° 34, Lyon, 1971.
([3]) D. Ginderow et R. Setton, *Carbon*, 6, 1968, p. 81.
([4]) D. Ginderow, *Ann. Chem*, 6, 1971, p. 5.
([5]) Y. Novikov et M. Vol'Pin, *Adv. in Chemistry* (en russe), 40, 1971, p. 1568.
([6]) P. Delhaes, J. C. Rouillon, J. P. Manceaw, P. Guérard et A. Herold, *J. Phys. Letters.*, 37, 1976, p. 127.
([7]) I. Rashkov et G. Merle, *Groupe français d'Étude des carbones « Composés lamellaires »*, Réunion du 28 janvier 1975.
([8]) I. Rashkov, G. Merle, Ch. Mai, J. Golé et I. Panayotov, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 339.
([9]) Brevet (d'invention) franco-bulgare n° 30292, 14 juin 1975.
([10]) C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain et J. Golé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.
([11]) G. Feher et A. F. Kip, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 337.

I. R. et I. P. :
Laboratoire central des Polymères,
Académie bulgare des Sciences,
Sofia 1113.

G. M. et J. G. :
Laboratoire de Matériaux macromoléculaires,
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique de phénols à l'état solide.* Note (*) de **Monique Repellin, Roger Lamartine, Robert Perrin** et **Guy Bertholon,** transmise par M. Georges Champetier.

L'hydrogénation catalytique à l'état solide de divers phénols et dérivés a été réalisée à la température ambiante et sous une pression d'hydrogène de 1 bar. Dans ces conditions le rhodium sur carbone ou sur alumine apparaît comme le catalyseur approprié. La compréhension du phénomène nécessite d'envisager l'existence d'hydrogène « activé » à une certaine distance du catalyseur. Dans les domaines de températures et de pressions étudiés la nature et les proportions des cétones et alcools cycliques formés ne dépendent pas de ces grandeurs physiques. Elles dépendent par contre du support du catalyseur qui est donc un facteur susceptible de modifier la stéréosélectivité.

The catalytic hydrogenation of several solid state phenols and derivatives was carried out at room temperature and under one bar hydrogen pressure. Under these conditions, rhodium on carbon or on alumina appears as the appropriate catalyst. To understand the phenomenon one needs to consider the existence of "activated" hydrogen at some distance from the catalyst. The nature and the proportions of cyclic ketones and alcohols formed, do not depend upon the temperatures and pressures studied. Contrarywise they depend upon the support of the catalyst which is then a factor able to modify the stereoselectivity.

Dans une série de publications précédentes [(1) à (4)] nous avons mis en évidence la grande réactivité de l'état solide organique en étudiant l'action de gaz tels que l'isobutène et le chlore sur des phénols. Ces résultats nous ont conduits à envisager l'action de l'hydrogène sur des phénols solides. Nous montrons dans une autre publication (5) que selon toute vraisemblance la réaction n'a pas lieu en phase gazeuse ou en solution et que de ce fait il s'agit bien d'une réaction de l'état solide organique. L'hydrogénation des phénols est une réaction importante car elle constitue la principale voie d'accès aux menthones et menthols synthétiques qui sont très utilisés en parfumerie et dans l'industrie pharmaceutique.

Dans ce travail nous montrons qu'il est possible d'hydrogéner les phénols solides, à la température ambiante et sous une pression d'hydrogène de 1 bar, en utilisant comme catalyseur le rhodium sur carbone ou alumine à 5 %. Les conditions expérimentales choisies sont les suivantes. Le phénol étudié est réduit en fine poudre puis mélangé avec le catalyseur en proportion pondérale 1-1. Le mélange pulvérulent ainsi obtenu est déposé en mince couche dans une cellule thermorégularisée. Après avoir réalisé un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de Hg, l'hydrogène est introduit. Pour obtenir des taux de transformation de l'ordre de 80 % le temps d'hydrogénation varie entre 18 et 24 h. Une burette à mercure permet de maintenir la pression constante et de mesurer la quantité d'hydrogène absorbée au cours du temps. A la fin de la réaction le milieu réactionnel est recueilli dans l'éther éthylique, séparé du catalyseur par filtration puis analysé par chromographie en phase gazeuse. Dans le cas des phénates il est nécessaire de neutraliser le milieu réactionnel par l'acide chlorhydrique avant extraction par l'éther éthylique. La séparation des alcools *cis* et *trans* (6) est effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil « Intersmat » modèle « I.G.C. 112 M ». La colonne est remplie de « chromosorb W » 60/80 imprégné de succinate de diéthylène glycol à 15 %. La température du four varie entre 100 et 120°C suivant les alcools considérés.

Les résultats que nous avons obtenus avec le Rh/C à 5 % sont rassemblés dans le tableau I.

Les remarques suivantes peuvent être faites. La présence de l'hydrogène phénolique n'est pas nécessaire pour que la réaction d'hydrogénation ait lieu. Ainsi l'ester acétique du méthyl-3 isopropyl-6 phénol liquide s'hydrogène comme l'éther méthylique de l'orthocrésol. De la même façon, les phénates de sodium, de potassium et de magnésium s'hydrogènent, bien qu'ils fondent respectivement à 384, 290 et 500°C (7).

Dans le domaine de température étudié (0 à 45°C) nous n'avons pas observé de variation de la nature et des proportions des cétones et alcools cycliques formés. Cette même observation a été faite dans le domaine de pression 1-30 bar.

La stéréosélectivité est par contre nettement modifiée lorsqu'on fait varier le support du catalyseur. Ainsi (tableau II) l'hydrogénation du tertiobutyl-4 phénol en présence de rhodium sur carbone conduit à un mélange d'alcools très riche en *cis*-tertiobutyl-4 cyclohexanol alors que l'hydrogénation dans les mêmes conditions en présence de rhodium sur alumine donne un mélange de quantités voisines d'alcools *cis* et *trans*.

TABLEAU I

Substances	(F °C)	Taux de transformation	Produits d'hydrogénation: Cyclohexanones	Produits d'hydrogénation: Cyclohexanols
Phénol	40,9	99	18	81
Phénate de sodium	384	20	6	14
Phénate de potassium	290	61	4	57
Phénate de magnésium	500	49	12	37
Méthyl-2 phénol	31	98	15	83
Tertiobutyl-4 phénol	99,5	72	4	*cis* 58 *trans* 10
Diméthyl-2,6 phénol	45,6	94	20	74
Dichloro-3,5 phénol	68	6	–	–
Méthyl-3 isopropyl-6 phénol	49,8	86	Menthone 9 Isomenthone 41	Néoisomenthol 35 Isomenthol 1
Méthyl-3 isopropyl-4 phénol	111	90	–	–
Éther méthylique du méthyl-2 phénol	Liquide	68	–	–
Acétate du méthyl-3 isopropyl-6 phénol	Liquide	15	–	–

TABLEAU II

Catalyseur	Tertiobutyl-4 phénol hydrogéné (%)	Produits formés (%): Cyclohexanone	Cyclohexanol *cis*	Cyclohexanol *trans*
Rh/C	57	5	45	7
Rh/Al	67	5	28	34

Ainsi le support du catalyseur semble jouer un rôle important dans la stéréosélectivité de la réaction. Le choix du support du catalyseur et en particulier l'utilisation de supports chiraux devrait peut être permettre d'obtenir de nouveaux résultats dans ce domaine.

La compréhension du phénomène d'hydrogénation des phénols à l'état solide conduit à envisager l'existence d'hydrogène activé à une certaine distance du catalyseur. Il est nécessaire en effet que les réactifs se rencontrent. De ce fait l'hydrogène doit rester actif un certain temps, le temps qui lui est nécessaire pour quitter le catalyseur, franchir les espaces entre les grains solides et arriver au voisinage de la molécule de phénol.

(*) Séance du 27 juin 1977.

(1) R. Lamartine et R. Perrin, *Canad. J. Chem.*, 1972, p. 2882.
(2) R. Lamartine et R. Perrin, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 1744.
(3) M.-F. Vincent-Falquet-Berny et R. Lamartine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 47.
(4) R. Lamartine et R. Perrin, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 971 et 279, série C, p. 279 et 429.
(5) R. Lamartine, R. Perrin, M. Repellin, G. Bertholon et G. Pajonk (à paraître).
(6) I. A. Kaye, *J. Chem. Educ.*, 43, 1966, p. 535.
(7) M.-F. Berny et R. Perrin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1013.

Université Claude-Bernard,
Groupe de Recherches sur les Phénols,
Cristallographie et Chimie des Matériaux
Équipe de Recherches
associée au C.N.R.S. n° 600,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Activité hydrogénante du platine supporté en relation avec l'état de dispersion du métal.* Note (*) de **Can Hoang-Van, Pierre-Albert Compagnon, Abdelhamid Ghorbel** et **Stanislas Jean Teichner,** présentée par M. Georges Champetier.

L'activité des catalyseurs au platine déposé sur une alumine amorphe a été éprouvée dans les réactions d'hydrogénation du cyclopropane, du méthylcyclopropane et du benzène. Les deux premières réactions sont indépendantes de la taille des particules métalliques alors que dans l'hydrogénation du benzène, un effet de la taille a été observé. Les résultats obtenus tendent à montrer que dans l'hydrogénation du benzène l'effet de la taille des particules sur l'activité catalytique est lié à une interaction entre le métal et le support d'alumine amorphe alors que pour le support d'alumine gamma, cet effet est absent.

The activity of platinum catalysts supported by amorphous alumina was studied in the hydrogenation of cyclopropane, methylcyclopropane and benzene. The two first reactions do not depend on the platinum crystallite size whereas, for the hydrogenation of benzene, a particle size effect was observed. The results obtained tend to show that in the hydrogenation of benzene, the effect of the particle size on the catalytic activity is linked with an interaction between the metal and the amorphous alumina carrier, whereas for the gamma alumina carrier this effect is absent.

Le développement de l'industrie du pétrole a conduit à utiliser des catalyseurs contenant de très faibles quantités de métaux nobles (de l'ordre de 0,5 % en poids) déposés sur alumines, silice-alumines ou zéolithes. Pour ces masses de contact, le degré de dispersion du métal, défini par le rapport du nombre d'atomes métalliques superficiels au nombre total d'atomes de métal, est très élevé, approchant fréquemment l'unité.

Un effort considérable de recherche fondamentale a suivi l'apparition de ces nouveaux et intéressants catalyseurs, surtout en ce qui concerne la détermination de la surface métallique et l'étude des propriétés particulières de très petites particules métalliques.

La présente note concerne l'activité catalytique du platine supporté par une alumine amorphe (130 $m^2.g^{-1}$) ([1]) dans l'hydrogénation du cyclopropane, du méthylcyclopropane et du benzène respectivement. A titre de comparaison, une alumine gamma (« Degussa », oxyde C, 180 $m^2.g^{-1}$) a aussi été utilisée comme support du platine.

Ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation du support avec une solution de H_2PtCl_6 selon une méthode déjà décrite ([2]). Après l'imprégnation, les échantillons sont séchés sous vide à 100°C pendant 16 h puis réduits à 500°C pendant 3 h dans un courant d'hydrogène ([2]). Le dosage du platine a été effectué par colorimétrie du complexe stanneux jaune ([3]).

La dispersion du platine a été déterminée soit par chimisorption d'hydrogène ([4]) soit par chimisorption et thermodésorption du monoxyde de carbone ([5]). Les résultats obtenus ont été vérifiés par microscopie électronique et par diffusion centrale des rayons X ([6]).

Les mesures cinétiques ont été effectuées en régime dynamique différentiel et les produits de la réaction analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'hydrogénation du cyclopropane et du méthylcyclopropane a été réalisée à 24°C, sous une pression partielle de 3,8 Torr d'hydrocarbure. L'hydrogénation du benzène sous une pression partielle de 60 Torr a été effectuée à 50°C. Dans tous les cas, le taux de conversion était maintenu en dessous de 2,5 % afin d'observer le régime chimique.

Le tableau montre l'évolution de la taille des cristallites de platine, avec la teneur en métal, des catalyseurs Pt/Al_2O_3 amorphe et Pt/Al_2O_3 gamma.

TABLEAU

Pt/Al_2O_3 amorphe	Pt %	0,3	0,6	1,0	2,0	3,7	4,8
	d (Å)	10	12	13	16	27	30
Pt/Al_2O_3 gamma	Pt %	—	0,6	1,0	2,0	3,5	5,0
	d (Å)	16	15	15	18	18	18

Une nette augmentation de la taille des cristallites métalliques est observée pour le support amorphe, alors que l'alumine gamma conduit à une dispersion du platine pratiquement constante lorsque la teneur en métal des échantillons croît.

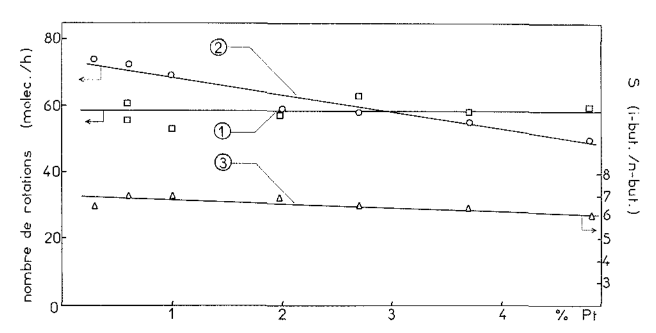


Fig. 1. — Hydrogénation du cyclopropane et du méthylcyclopropane à 24°C; (1) évolution du nombre de rotations avec la teneur en platine dans l'hydrogénation du cyclopropane; (2) évolution du nombre de rotations avec la teneur en platine dans l'hydrogénation du méthylcyclopropane; (3) évolution de la sélectivité avec la teneur en platine dans l'hydrogénation du méthylcyclopropane.

La figure 1 résume le comportement catalytique des catalyseurs Pt/Al_2O_3 amorphe dans l'hydrogénation du cyclopropane et du méthylcyclopropane. La courbe 1 montre que l'activité initiale, dans l'hydrogénation du cyclopropane, exprimée en nombre de rotations (activité par site métallique superficiel), est constante dans tout le domaine des concentrations en platine alors que la taille moyenne des cristallites métalliques augmente de 10 à 30 Å (tableau). La courbe 2, relative à l'hydrogénation du méthylcyclopropane concerne l'évolution, avec la teneur en métal, du nombre de rotations global (*i*-butane + *n*-butane) et la courbe 3 celle de la sélectivité initiale (*i*-butane/*n*-butane). Ces résultats montrent qu'il n'existe pas d'effet marqué de la taille des cristallites de platine dans l'hydrogénation du cyclopropane ou du méthylcyclopropane. En effet, le nombre de rotations, constant dans le cas du cyclopropane, ne décroît que d'environ 30 % dans le cas du méthylcyclopropane alors que le diamètre moyen des cristallites de platine est multiplié par un facteur 3 (tableau). De plus la sélectivité (*i*-butane/*n*-butane) reste remarquablement constante pour tous les catalyseurs étudiés.

La figure 2 regroupe les résultats obtenus dans l'hydrogénation du benzène au contact de deux séries de catalyseurs à base de platine supporté par l'alumine amorphe ou gamma étudiés dans ce travail et les résultats relatifs à une troisième série de catalyseurs Pt/Al_2O_3 gamma, rapportés par Prettre et coll. ([7]).

Dans le cas du platine déposé sur alumine gamma, les résultats de Prettre et coll. et ceux obtenus dans ce travail (respectivement courbes 2 et 3) sont en très bon accord et confirment le caractère « facile » ([9]) souvent invoqué dans la littérature pour cette réaction. En revanche, un effet de la teneur en platine (donc de la taille de ses cristallites) sur l'activité

catalytique de ce métal peut être nettement observé (courbe 1) pour les échantillons Pt/Al_2O_3 amorphe. Pour une teneur en platine inférieure à 2 % environ ($d < 16$ Å), le nombre de rotations est constant (300 ± 30) mais il est trois fois plus faible que celui, pratiquement constant aussi (850 ± 90) observé pour un pourcentage en platine supérieur à 3 % ($d > 25$ Å). Dans ce domaine de pourcentage en platine (> 3 %), tous les catalyseurs (Pt/Al_2O_3 amorphe et Pt/Al_2O_3 gamma) possèdent pratiquement la même activité (*fig.* 2). Entre 2 et 3 % de platine, le nombre de rotations pour le catalyseur au platine déposé sur alumine amorphe croît avec la teneur en métal.

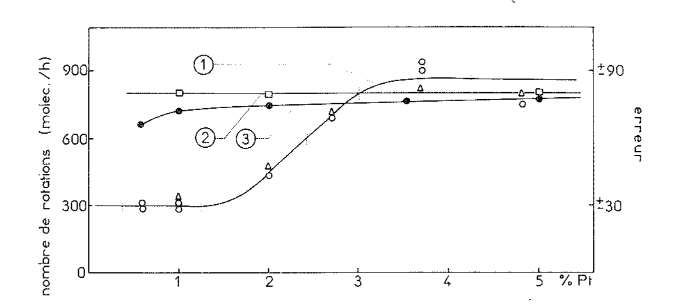


Fig. 2. — Hydrogénation du benzène à 50°C; évolution du nombre de rotations avec la teneur en métal des catalyseurs; (1) catalyseurs Pt/Al_2O_3 amorphe; (2) catalyseurs Pt/Al_2O_3 gamma (7); (3) catalyseurs Pt/Al_2O_3 gamma (ce travail).

Les résultats concernant l'hydrogénation du benzène par le platine déposé sur alumine amorphe peuvent être interprétés dans l'hypothèse d'une interaction métal-alumine amorphe qui diminue l'activité de très fines particules de métal par suite d'une perte partielle du caractère métallique de ces particules. Pour des cristallites de métal plus gros (> 30 Å environ), cette interaction est négligeable et le nombre de rotations du catalyseur Pt/Al_2O_3 amorphe retrouve la valeur (environ 800) habituellement observée pour le platine supporté par l'alumine gamma, bien que la taille des cristallites de platine dans ce dernier cas reste bien inférieure à 30 Å (tableau). L'influence de la nature du support (alumine amorphe ou gamma) pourrait également s'expliquer par le développement des plans cristallins du platine, différents selon la nature du support ([8]).

En conclusion, l'hydrogénation du cyclopropane et celle du méthylcyclopropane au contact des catalyseurs Pt/Al_2O_3 amorphe sont bien des réactions « faciles » au sens de Boudart ([9]) car elles ne dépendent ni de la taille des particules métalliques ni d'un effet de contact $Pt\text{-}Al_2O_3$ amorphe. En revanche, l'hydrogénation du benzène, en présence des mêmes catalyseurs, accuse un effet de la taille des particules de platine, ce qui semble indiquer que cette réaction est sensible à un effet du support sur les petites particules de métal alors que pour les catalyseurs Pt/Al_2O_3 gamma la réaction reste « facile ». L'influence du support sur l'activité ([10]) et sur la sélectivité [([11]), ([12])] des métaux, dans l'hydrogénation du benzène, a été par ailleurs mise en évidence dans des travaux récents. Il apparaît ainsi que l'hydrogénation du cyclopropane ou du méthylcyclopropane constitue un meilleur test de la

réaction non sensible à la structure au sens de Boudart ([9]) plutôt que l'hydrogénation du benzène qui jusqu'à maintenant a été considérée comme une réaction typiquement « facile », c'est-à-dire insensible à la dispersion du métal et à la nature du support.

(*) Séance du 27 juin 1977.

([1]) C. HOANG-VAN et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1498; *J. Catal.*, 16, 1970, p. 69 et 75.
([2]) C. HOANG-VAN, P. A. COMPAGNON et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1226.
([3]) F. B. SANDEL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Intersci. Publ., New York, 1959.
([4]) P. A. COMPAGNON, C. HOANG-VAN et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2311.
([5]) C. HOANG-VAN, A. GHORBEL, B. POMMIER et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 355.
([6]) A. RENOUPREZ, C. HOANG-VAN et P. A. COMPAGNON, *J. Catal.*, 34, 1974, p. 411.
([7]) R. MUTIN, J. M. BASSET et M. PRETTRE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1704.
([8]) D. W. BLAKELY et G. A. SOMORJAI, *Surf. Sci.* (sous presse).
([9]) M. BOUDART, A. ALDAG, J. E. BENSON, N. A. DOUGHARTY et C. G. HARKINS, *J. Catal.*, 6, 1966, p. 92.
([10]) F. FIGUERAS, R. GOMEZ et M. PRIMET, *Adv. in Chem.*, Series, 121, 1973, p. 480.
([11]) D. P. HARRISON et H. F. RASE, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 6, 1967, p. 161.
([12]) C. MICHEL, C. HOANG-VAN et S. J. TEICHNER (à paraître).

Université Claude-Bernard,
Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétique chimiques,
L. A. n° 231 *au C.N.R.S.*
de Catalyse appliquée
et Cinétique hétérogène,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne*
et
Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis,
Tunis,
Tunisie.

CATALYSE. – *Caractérisation et évolution des fonctions hydrogénantes et isomérisantes d'un catalyseur d'hydrodésulfuration, au cours de l'hydrogénation du cyclohexène.* Note (*) de **Kyung Lim Kim, Yves Jacquin, Jean-François Le Page** et **Roger Montarnal,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude de l'hydrogénation du cyclohexène sur un catalyseur Co-Mo . Al_2O_3 sulfuré a permis la mise en évidence de fonctions isomérisantes et hydrogénantes dont l'importance relative évolue au cours de la mise en régime du catalyseur. L'origine de l'exaltation de l'isomérisation est discutée. L'étude en fonction du temps de contact, réalisée sur un catalyseur stabilisé, permet la caractérisation des constantes cinétiques du schéma réactionnel.

The study of cyclohexene hydrogenation on a hydrodesulfurization catalyst (sulfided Co-Mo/Al_2O_3) *has allowed the identification of the isomerizing and hydrogenating functions, the relative importance of which evolves during catalyst stabilization. The cause of the increase of isomerizing activity is discussed. The study in terms of contact time, study carried out on a stabilized catalyst, makes it possible to characterize the kinetic constants of the reaction pattern.*

L'hydroisomérisation des cycles saturés tels que le cyclohexane ou le méthylcyclopentane sur les catalyseurs d'hydrodésulfuration, massiques ou supportés, est universellement interprétée sur la base d'un mécanisme bifonctionnel. Les fonctions déshydrogénantes-hydrogénantes permettent la formation des oléfines cycliques qui s'isomérisent sur les fonctions acides du catalyseur ([1]). La caractérisation quantitative des deux types de fonctions à partir de ces processus consécutifs présente des difficultés qui apparaissent nettement dans les publications relatives à de telles tentatives ([2]). Par contre, l'expérimentation effectuée à partir des oléfines se prête mieux à la caractérisation précise de chacune des fonctions, car celles-ci interviennent alors selon deux voies parallèles se différenciant aisément. Il est étonnant d'observer qu'une seule publication, à notre connaissance, utilise dans un tel esprit, l'hydrogénation du cyclohexène sur catalyseur d'hydrodésulfuration ([3]).

L'objectif de cette Note consiste ainsi à présenter l'étude des fonctions hydrogénantes et isomérisantes d'un catalyseur du type sulfure mixte de cobalt et de molybdène sur alumine, à partir des transformations du cyclohexène, et à caractériser leur évolution au cours de la mise en régime de ce catalyseur.

Conditions expérimentales. – Le catalyseur très classique ([4]) est constitué par 3 p. cent d'oxyde de cobalt et 14 p. cent d'oxyde de molybdène déposés sur une alumine gamma de 200 m^2/g. Une sulfuration préalable est réalisée, par un mélange de 3 p. cent en volume d'hydrogène sulfuré dans de l'hydrogène. Le cyclohexène est dilué dans l'heptane à raison de 10 p. cent en poids; le mélange est additionné de 0,3 p. cent poids de diméthyl disulfure, qui, se décomposant rapidement sur le catalyseur maintient dans le réacteur une pression partielle d'hydrogène sulfuré constante durant tous les essais.

Les performances sont exprimées sous la forme des rendements molaires dans les produits suivants : cyclohexane, méthylcyclopentane et somme des méthylcyclopentènes dont la distribution en différents isomères est discutée par ailleurs ([5]).

Résultats expérimentaux et exploitation formelle. – L'évolution des performances obtenues à 260°C en fonction du temps de travail est d'abord présentée dans la figure 1 correspondant à un temps de contact m/D de 0,09 h, (m, masse de catalyseur en grammes; D, débit des hydrocarbures totaux en $g.h^{-1}$). Le rendement en cyclohexane diminue régulièrement pour atteindre une valeur constante au bout de 30 h. Le rendement en

méthylcyclopentènes et en méthylcyclopentane, très faible sur le catalyseur frais, augmente de façon inattendue pour atteindre une valeur constante au bout de 30 h également. Par contre, la conversion du cyclohexène, somme des rendements précédents, se stabilise au bout de 3 h de fonctionnement. La teneur en carbone sur le catalyseur est de 3 p. cent après 21 h de fonctionnement.

Pour un état quelconque du catalyseur, le processus réactionnel obéit au schéma cinétique de la figure 2.

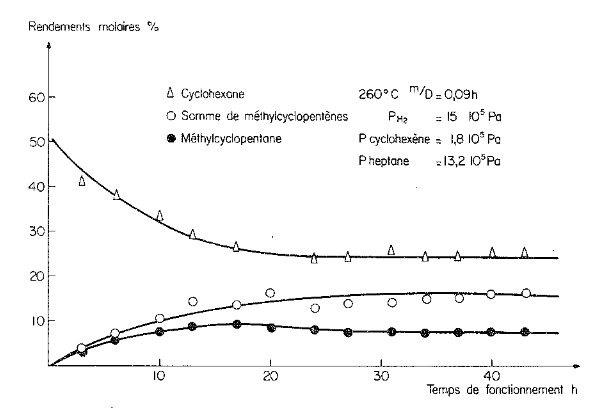


Fig. 1. — Évolution des rendements en cyclohexane, méthylcyclopentane et méthylcyclopentènes au cours du processus de stabilisation du catalyseur.

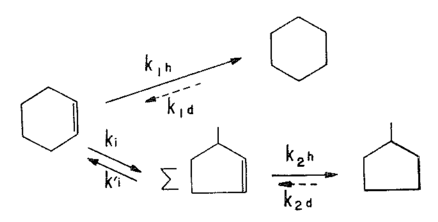


Fig. 2. — Schéma réactionnel des transformations du cyclohexène.

La détermination des paramètres cinétiques de ce schéma s'effectue de façon classique à partir de l'étude de l'influence du temps de contact sur l'évolution des réactifs. Une telle expérimentation a été réalisée, sur le catalyseur stabilisé, et a fourni les résultats présentés dans la figure 3, qui confirment l'existence des deux voies parallèles de transformation :

(1) la voie de formation de cyclohexane par hydrogénation;

(2) la voie de formation du méthylcyclopentane selon un processus consécutif d'isomérisation puis d'hydrogénation, mis en évidence par la présence d'un maximum de concentration en méthylcyclopentènes et par la vitesse initiale nulle de formation du méthylcyclopentane. L'exploitation quantitative complète de ce schéma est présentée par ailleurs ([5]). Soulignons seulement ici que pour les conditions utilisées les vitesses initiales d'hydrogénation et d'isomérisation du cyclohexène sont très voisines et que la constante de vitesse d'hydrogénation des méthylcyclopentènes est supérieure à celle du cyclohexène.

L'expérimentation effectuée à partir de cyclohexane ou de méthylcyclopentane a montré par ailleurs que pour les mêmes conditions expérimentales les conversions d'hydroisomérisation sont inférieures à 0,1 p. cent. Ce résultat résulte de la très faible valeur des constantes de déshydrogénation (indiquées en traits discontinus dans la figure 2) à la température utilisée.

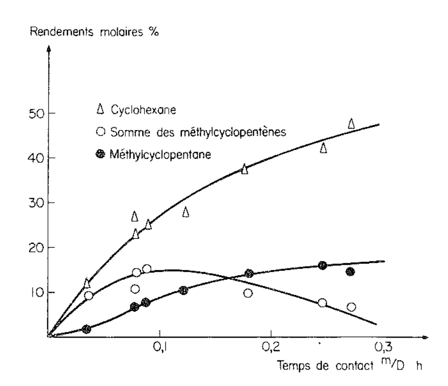


Fig. 3. – Influence du temps de contact sur les rendements pour le catalyseur stabilisé (260°C; P_{H_2}, 15.10^5 Pa; P cyclohexène, 1,8.10^5 Pa; P heptane, 13,2.10^5 Pa).

Discussion. – La réaction choisie permet effectivement, pour le cas étudié, de caractériser de façon précise chacune des deux fonctions du catalyseur et de suivre leur évolution au cours du processus de stabilisation.

La diminution des fonctions hydrogénantes s'interprète de façon classique par l'influence de la formation de « coke ». L'exaltation inattendue des fonctions isomérisantes est d'une interprétation plus délicate. En effet, l'existence des fonctions isomérisantes a été clairement attribuée par différents auteurs à l'action du soufre et de l'hydrogène sulfuré sur ce type de catalyseur [([3]), ([6])]. Cependant, l'exaltation progressive observée ici pour l'isomérisation, ne semble pas devoir être reliée au degré de sulfuration proprement dit, car les pourcentages de soufre se situent respectivement à 6,11 et 6,07, pour le catalyseur frais ou stabilisé. L'isomérisation, si elle est due aux sulfures mixtes, tiendrait à une réaction lente, mais dont la nature n'apparaît pas clairement, des composés sulfurés avec la surface catalytique.

Deux autres hypothèses peuvent également être envisagées. La première concerne l'échange progressif des groupements OH de l'alumine par des groupements SH plus acides sous l'influence de l'hydrogène sulfuré. La seconde concerne l'introduction de tels groupements SH sur le coke en formation, par addition de H_2S sur les molécules insaturées précurseurs de coke. Dans ce dernier cas l'activité des éventuels groupes SH serait à rapprocher de l'activité isomérisante squelettale des groupements OH, du noir de carbone ([7]). La poursuite de l'expérimentation portant en particulier sur l'influence de H_2S sur les espèces invoquées devrait apporter des éléments de choix entre les hypothèses envisagées.

(*) Séance du 20 juin 1977.

([1]) I. V. Kalechits, V. G. Lipovich et V. V. Vykhovanets, *Kinetika i Kataliz*, 2, 1961, p. 748-753.

([2]) O. Weisser et St. Landa, *Sulphide Catalysts*, Pergamon Press, 1973, p. 355-367.

(3) K. H. CHANG, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 1967, p. 1666-1671.
(4) Y. JACQUIN, G. HEINRICH et A. BILLON, *Revue de l'A.F.T.P.*, 236, 1976, p. 52-62.
(5) K. L. KIM, *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Paris, 1977.
(6) K. A. PAVLOVA, B. O. PANTELEEVA, E. N. DERYAGINA et I. V. KALECHITS, *Kimetika i Kataliz*, 6, 1965, p. 493-498.
(7) J. A. MEIER et L. W. HILL, *J. Catal.*, 32, 1974, p. 80-87.

Institut français du Pétrole,
Division Recherches chimiques de Base,
Laboratoire de Catalyse,
1-4, *avenue de Bois-Préau,*
92502 *Rueil-Malmaison.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Variation de la rétention de l'éthylène et du gaz carbonique sur des tamis moléculaires de type A, avec le pourcentage de sodium échangé avec du potassium.* Note (*) de **El Mahdi Chikhi, Rachida Maachi** et **Jean-Maurice Vergnaud,** présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons déterminé la variation du temps de rétention de l'éthylène et du gaz carbonique obtenu avec des tamis moléculaires comme adsorbants, en fonction du pourcentage de sodium échangé avec le potassium.

Les tamis moléculaires étudiés contiennent un pourcentage de potassium défini, compris entre 0 et 83 %. Ils sont préparés par échange d'ions à partir du tamis de type 4 A.

Les résultats obtenus sont différents selon la nature du soluté. Ainsi, un tamis moléculaire contenant un pourcentage de potassium inférieur à 35 % ne permet pas la chromatographie du gaz carbonique. Un tamis moléculaire contenant moins de 10 % de potassium ne permet pas l'élution de l'éthylène, à cause d'une adsorption.

An attempt has been made to correlate the retention time of solutes such as ethylen and CO_2 *with the percentage of sodium-potassium exchange in molecular sieves as stationary phases in gas chromatography.*

The percentage of potassium exchanged in molecular sieves of type 4A *varies between* 0 *to* 83.

Results are interesting, because particular molecular sieves obtained allow a complete separation. So, molecular sieves with a percentage of potassium smaller than 35 % *are responsible for a complete adsorption of* CO_2.

Molecular sieves with a percentage of potassium smaller than 10 % *are responsible for a complete adsorption of ethylene.*

Les tamis moléculaires sont des produits cristallisés doués de propriétés sorptives particulièrement intéressantes [(1), (2), (3)]. On distingue notamment deux types de tamis moléculaire, le type A et le type X, caractérisés par leur composition chimique et aussi par le diamètre de leurs pores.

Les tamis de type A ont sensiblement la formule chimique

$$M_2O, \quad Al_2O_3, \quad 1{,}75\ SiO_2, \quad n\ H_2O,$$

dans laquelle M est un métal alcalin, ou un métal alcalino-terreux. Lorsque M est le sodium, nous avons le type 4 A, avec un diamètre de pores voisin de 4 Å. Lorsque M est le potassium, le tamis de type 3 A correspondant a un diamètre de pores plus petit, voisin de 3 Å (4). Ainsi, il est possible de réaliser des adsorptions sélectives avec des tamis moléculaires de type déterminé.

Nous nous sommes proposé d'élargir le domaine d'utilisation des tamis moléculaires comme adsorbant sélectif, en réalisant des tamis moléculaires mixtes contenant des taux déterminés de sodium et de potassium.

En réalisant des échanges d'ions successifs sur un tamis moléculaire initial 4 A au sodium, avec une solution aqueuse de chlorure de potassium, nous avons pu préparer plusieurs tamis moléculaires mixtes [(5), (6)]. Le dosage des métaux alcalins a été effectué sur les tamis moléculaires solubilisés dans une solution chlorhydrique, par spectrométrie d'émission de flamme ($\lambda = 765$ nm pour le potassium et $\lambda = 589$ nm pour le sodium). Des solutions chlorhydriques de tamis 4 A ont servi à la préparation d'étalons pour les dosages [(7), (8)].

Les chromatographies ont été réalisées avec les conditions opératoires :

chromatographe/90 P, « Varian Aerograph » avec catharomètres;

colonnes/longueur 1 m, diamètre intérieur de 4 mm;

phase stationnaire : tamis moléculaire 60-80 mesh contenant 20 % d'agent liant non adsorbant.

1. 0 % K-13,37 g; 2. 25 % K-15,25 g;
3. 35 % K-15,50 g; 4. 50 % K-15,76 g;
5. 83 % K-15,66 g.

Les tamis moléculaires sont préalablement désorbés *in situ* dans le chromatographe par chauffage à 400°C sous courant d'hydrogène U pendant 15 h.

Les températures de travail sont : 30, 50, 75 et 100°C; gaz vecteur : hydrogène U (« Air Liquide ») à 50 cm³/mn; solutés : éthylène N 35 [gaz carbonique N 45 (« Air Liquide »)]. l'enregistrement est réalisé sur « Servotrace P E (Sefram) ».

Nous avons calculé le rapport des temps de rétention des solutés corrigé du temps de rétention de l'air par le temps de rétention de l'air. Ce rapport est certainement la grandeur la plus significative pour caractériser la rétention des solutés. Dans le tableau I sont réunies les valeurs de ce rapport pour l'éthylène et le gaz carbonique, à différentes températures, et pour des tamis moléculaires contenant des teneurs différentes en potassium.

TABLEAU I

T.......... K2	4A	25 %	35 %	50 %	83 %
		C_2H_4			
30°C..........	Adsorbé	1	0,44	0,31	0,32
50°C..........	Adsorbé	0,62	0,24	0,16	0,14
75°C..........	Adsorbé	0,33	0,215	0,12	0,13
100°C..........	Adsorbé	0,26	0,13	0	0
		CO_2			
30°C..........	Adsorbé	Adsorbé	1,17	0,92	1,01
50°C..........	Adsorbé	Adsorbé	0,67	0,53	0,5
75°C..........	Adsorbé	Adsorbé	0,5	0,28	0,30
100°C..........	\dsorbé	Adsorbé	0,29	0,18	0,17

Les valeurs du tableau 1 nous permettent de constater les deux faits intéressants : le tamis contenant moins de 25 % de potassium provoque une adsorption assez importante (irréversible dans les conditions) pour l'éthylène. Le tamis contenant moins de 35 % de potassium adsorbe de façon irréversible le gaz carbonique.

Ainsi, un tamis moléculaire contenant un taux de potassium compris entre 25 et 35 % permet la séparation sélective et complète de l'éthylène et du gaz carbonique.

La variation du rapport des temps du tableau I avec la température nous a permis de calculer la valeur de l'enthalpie de désorption des solutés fixés sur les tamis moléculaires, en utilisant la relation classique :

$$\Delta H = R \frac{d \operatorname{Ln} [(t_r - t_g)/t_g]}{dT}.$$

TABLEAU II

Enthalpies de désorption (cal/mole)

% K.	0	25	35	50	83
C_2H_4.	Grande	4 560	4 500	4 350	4 220
CO_2.	Grande	Grande	4 480	5 120	6 300

Les valeurs de l'enthalpie correspondent à une adsorption physique réversible, lorsque les solutés peuvent être élués par chromatographie. Le type d'adsorption est différent lorsque le phénomène est irréversible.

(*) Séance du 20 juin 1977.

(1) Union Carbide, Brevet U.S., n° 2.882.243, 14 avril 1959.
(2) C. K. HERSH, *Molecular Sieves*, Reinhold Publis. Corp., New York, 1961.
(3) D. W. BRECK, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, London, 1973.
(4) D. W. BRECK, W. G. EVERSOLE, R. M. MILTON, T. B. REED et T. L. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, p. 5963-1956.
(5) R. M. BARRER, F. R. S., L. V. C. REES et D. J. WARD, *Proc. Roy. Soc.*, London, 273 A, 1963, p. 180.
(6) Z. DIZDAR et S. KONCAR DJURDJEVIC, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1973, p. 3899.
(7) V. GRBA, *Analusis*, 3, 1975, p. 363.
(8) E. R. RUSSU, T. M. FILOTTI, G. GHEORGE, M. BIREA, L. DOMITRU, S. KATZ et P. SZABO, Brevet roumain, 56213, du 23 juin 1971.

Laboratoire de Chimie analytique
et de Chimie industrielle,
U.E.R. de Sciences,
23, *rue du Docteur P. Michelon,*
Université de Saint-Etienne,
42100 *Saint-Etienne.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Explication des effets de solvant dans les corrélations de Hammett, par la méthode des orbitales frontières.* Note (*) de **Paul Blaise** et **Olivier Henri-Rousseau**, présentée par M. Henri Normant.

Les effets de solvant dans les corrélations de Hammett sont interprétés par des interactions du premier ordre entre les orbitales moléculaires du solvant et des solutés.

The solvent effects in Hammett correlations are interpreted by first order interactions between solvent and solute molecular orbitals.

INTRODUCTION. — Dans l'approche classique des corrélations de Hammett, on fait appel aux stabilisations de charges partielles pour expliquer les valeurs de ρ et les effets de solvant ([1]); ces corrélations peuvent aussi être interprétées par la méthode des perturbations ([2]). L'objet de cette Note est d'étendre cette explication aux effets de solvants aprotiques ([3]); précisons qu'il existe déjà une étude quantique simple des effets de solvant en général ([4]).

CORRÉLATION DE HAMMETT ET ORBITALES FRONTIÈRES (OF). — Dans une corrélation de Hammett concernant des réactions bimoléculaires, le réactif R est constant tandis que le substrat S est variable; soient HO_R, HO_S, BV_R et BV_S les OF de R et de S à savoir les OM occupées de plus haute énergie (HO) et les OM vacantes de plus basse énergie (BV). Les résultats de la méthode des OF sont alors les suivants ([2 a]) : quand R est électrophile, l'interaction privilégiée entre OF étant $HO_S - BV_R$, l'énergie de perturbation diminue lorsque σ augmente de telle sorte que ρ est négatif (*fig.* 1 *a*); quand R est nucléophile, l'interaction favorisée est $HO_R - BV_S$, et l'énergie de perturbation croît en même temps que σ si bien que ρ est positif (*fig.* 1 *b*). Par ailleurs si l'écart moyen entre les OF de R et des différents substrats S diminue lorsqu'on passe d'une corrélation voisine à une autre, ρ croît en valeur absolue (*fig.* 1 *b* et 1 *c*).

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LES POSITIONS DES OF DE R ET DE S. — Lorsque R et S sont dans un solvant il apparaît des interactions entre OM des solutés et OM du solvant, qui pourront, suivant les cas, stabiliser ou bien destabiliser les OM des solutés.

Il est connu que, toutes choses étant égales par ailleurs, deux fonctions d'onde interagissent d'autant mieux que leur différence d'énergie est faible ([2 a]); c'est pourquoi, parmi les différentes interactions entre OM du solvant et du soluté, celles qui sont les plus importantes font intervenir des OM qui sont, soit toutes deux occupées, soit toutes deux virtuelles; on peut donc négliger ici en première approximation, les interactions entre OM occupées et OM virtuelles qui font intervenir des écarts d'énergie beaucoup plus grands que les précédents; par ailleurs quand deux fonctions d'onde de base φ_i et φ_j d'énergie différente interagissent pour conduire à deux nouvelles fonctions d'onde dont l'une ψ^+ est stabilisée, tandis que l'autre ψ^- est destabilisée, le poids statistique de la fonction de base la plus stable est prépondérant dans ψ^+ et minoritaire dans ψ^- ([2 a]).

Lorsque l'hamiltonien d'interaction est faible, comme dans le cas présent, ce phénomène est suffisamment accentué pour que ψ^+ puisse être assimilé à la fonction de base la plus

stable et pour que ψ^- soit identifiable à la fonction de base la moins stable. Dans ces conditions on peut faire les prévisions schématiques suivantes :

$$HO_{Solvant} > HO_{Soluté} \Rightarrow HO_{Soluté\searrow} \qquad HO_{Solvant} < HO_{Soluté} \Rightarrow HO_{Soluté\nearrow}$$

$$BV_{Solvant} > BV_{Soluté} \Rightarrow BV_{Soluté\searrow} \qquad BV_{Solvant} < BV_{Soluté} \Rightarrow BV_{Soluté\nearrow}$$

compte tenu des positions relatives des OF du solvant et des solutés R et S, il y a de faibles chances pour que les OF du solvant agissent de manière non négligeable à la fois sur les OF de R et de S.

Influence du solvant sur le réactif R. — Supposons d'abord que R est nucléophile : s'il est dans un solvant dont la HO est supérieure à la sienne, sa HO sera stabilisée, ce qui augmentera l'écart moyen entre elle et les BV des différents substrats; la constante

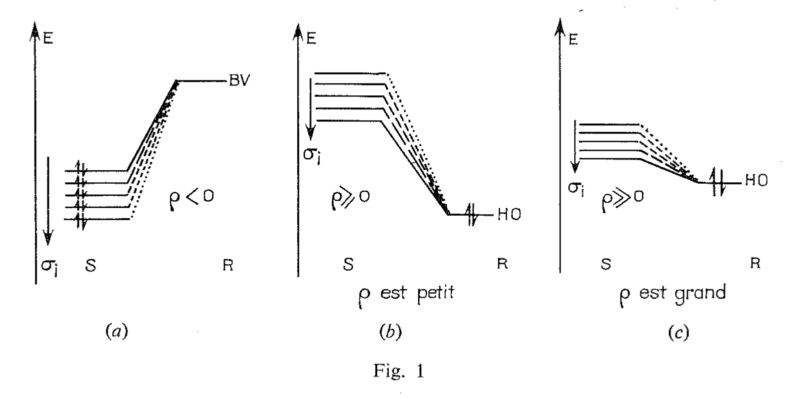


Fig. 1

de vitesse k_0 et ρ devront donc diminuer; si au contraire la HO du solvant est plus basse que celle de R, cette dernière est destabilisée, si bien que, l'écart moyen $HO_R - BV_S$ diminuant, k_0 et ρ devront augmenter.

Pour des raisons analogues, si R est électrophile, un solvant dont la BV est plus basse que la sienne conduira à une diminution de k_0 et de la valeur absolue de ρ, tandis qu'un solvant dont la BV est plus haute conduira au résultat inverse.

Influence du solvant sur les substrats S. — Comme les OF des substrats s'abaissent quand σ croît, l'influence du solvant sur la position des OF de S doit varier avec σ. Admettons, pour commencer que les substrats sont électrophiles : si la BV du solvant est inférieure aux leurs, ces dernières seront d'autant plus destabilisées que σ sera grand; puisque l'écart entre la BV du solvant et la BV du soluté diminue lorsque σ croît; c'est pourquoi k_0 et ρ doivent diminuer; par contre, si la BV du solvant est plus haute que celles des substrats, ces dernières seront d'autant moins stabilisées par le solvant que σ sera important; dans ces conditions, le solvant, en abaissant les BV, doit augmenter ρ; par contre en affaiblissant l'influence des substituants, il doit favoriser une diminution de ρ; comme les effets du solvant sont ici antagonistes, ρ doit varier faiblement; bien entendu, comme la BV du substrat non substitué est abaissée, k_0 doit augmenter.

Supposons maintenant que les substrats soient nucléophiles; pour des raisons analogues aux précédentes, $|\rho|$ diminue si la HO du solvant est au dessus de celle des substrats, tandis qu'il subit des variations négligeables, si la HO du solvant est au-dessous de celles des substrats.

Toutes ces conclusions concernant l'influence du solvant sur ρ et sur k_0 sont récapitulées dans le tableau suivant; précisons que ces prévisions doivent être corrigées par des effets

TABLEAU

Substrats S nucléophiles		Réactif R électrophile	
$HO_{Solvant} > HO_S$	$HO_{Solvant} < HO_S$	$BV_{Solvant} > BV_R$	$BV_{Solvant} < BV_R$
$\|\rho\|$ ↘	$\|\rho\|$ ≃	$\|\rho\|$ ↗	$\|\rho\|$ ↘
k_0 ↘	k_0 ↗	k_0 ↗	k_0 ↘
Substrats S électrophiles		**Réactif R nucléophile**	
$BV_{Solvant} > BV_S$	$BV_{Solvant} < BV_S$	$HO_{Solvant} > HO_R$	$HO_{Solvant} < HO_R$
$\|\rho\|$ ≃	$\|\rho\|$ ↘	$\|\rho\|$ ↘	$\|\rho\|$ ↗
k_0 ↗	k_0 ↘	k_0 ↘	k_0 ↗

du deuxième ordre lorsque le solvant et le soluté ont une HO très voisine d'une BV.

Exemple. – Considérons à titre d'exemple, l'estérification des acides benzoïques para substitués (S) par le ditolyl diazométhane (R); dans l'acétate d'éthyle à 25°C, ρ est égal à +1,76, tandis que dans le toluène à 25°C, il est égal à +2,67 ([5]).

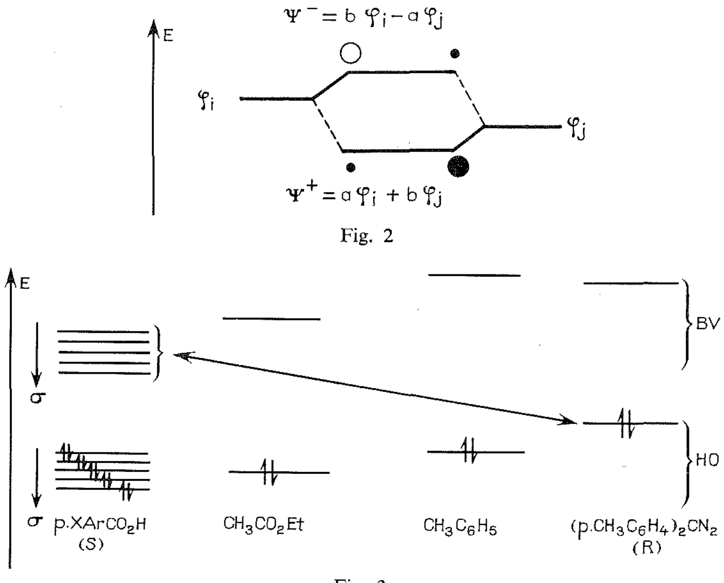


Fig. 2

Fig. 3

Les mesures de potentiels d'ionisation et d'affinités électroniques montrent que, à l'intérieur d'un motif moléculaire, la substitution d'un carbone par un hétéroatome plus électronégatif abaisse à la fois la HO et la BV ([6]) et que l'accroissement du nombre de doubles liaisons d'un système insaturé abaisse la BV et relève la HO ([7]); ceci permet de construire un diagramme d'énergie commun aux OF de R de S et des deux solvants (*fig.* 3). Son examen permet de comprendre pourquoi ρ est positif, l'interaction privilégiée entre OF étant $HO_R - BV_S$, il permet également de prévoir que les BV des acides benzoïques seront abaissées par la BV de l'acétate d'éthyle qui leur est légèrement

supérieure, tandis qu'elles ne seront que très faiblement influencées par la BV du toluène qui est trop éloignée. Dans ces conditions, dans le cas du toluène, la HO de R étant relevée, ρ doit augmenter, et dans le cas de l'acétate d'éthyle, les BV étant d'autant moins stabilisées que σ est important, les variations de ρ doivent être négligeables; on peut donc comprendre pourquoi ρ augmente quand on passe de l'acétate d'éthyle au toluène.

CONCLUSION. — En conclusion il apparaît que la méthode des OF est à même de rendre compte des effets de solvant dans les corrélations de Hammett, tout comme elle conduit également à une bonne explication des effets de catalyse dans les réactions de cycloaddition ([8]). Malheureusement les recherches concernant les effets de solvant étant orientées par des considérations de polarité, il n'existe pratiquement pas d'exemple d'effet de solvant pour lesquels on puisse comparer des solvants voisins ne différant que par les positions de leurs OF; pour de telles études, le toluène, le benzène et le nitrobenzène seraient des solvants bien appropriés puisque leur BV et leur HO s'abaissent quand on passe du premier au dernier.

(*) Séance du 6 juin 1977.

([1]) J. SHORTER, *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Oxford, 1973.

([2]) (*a*) O. HENRI-ROUSSEAU et F. TEXIER, *J. Chem. Educ.*, soumis au rapporteur; (*b*) C. J. BASTIDE, O. HENRI-ROUSSEAU et E. STÉPHAN, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 195; (*c*) R. SUSTMANN *Pure and Applied Chemistry*, 40, 1974, p. 569; (*d*) G. M. LOUDON et C. BERKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, p. 4508.

([3]) N. T. ANH et C. MINOT, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3905.

([4]) R. C. DOUGHERTY, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 385.

([5]) H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 191.

([6]) K. N. HOUK, *Accounts Chem. Res.*, 8, 1975, p. 361.

([7]) K. D. JORDAN, J. A. MICHEJDA et P. D. BURROW, *Chem. Phys. Letters*, 42, 1976, p. 227.

([8]) N. T. ANH et J. SEYDEN-PENNE, *Tetrahedron*, 1973, p. 3259.

Institut de chimie,
Université d'Oran Es-Sénia,
Algérie.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure de* $NaFe_2O_3\beta$. Note (*) de

Abdel Majid El Balkhi, **Alain Courtois**, **Michel Zanne** et **Charles Gleitzer**,
présentée par M. Paul Laffitte.

Une étude sur monocristal de $NaFe_2O_3$ β montre que la maille élémentaire est hexagonale de symétrie rhomboédrique groupes P 321, P 3 *m* 1 ou P $\bar{3}$ *m* 1 avec $a = 3{,}047$ Å, $c = 7{,}778$ Å. La structure correspond à un empilement de plans cationiques et anioniques alternés le long de l'axe *c* avec une séquence de 3 plans cationiques schématisés par (Fe-Na-Fe).

Single crystal data for $\beta NaFe_2O_3$ *are: hexagonal cell with trigonal symmetry, space group* P 321, P 3 *m* 1 *or* P $\bar{3}$ *m* 1, *parameters* $a = 3.047$ Å, $c = 7.778$ Å. *The structure is described as a packing of cationic and anionic planes along the c axis, with a sequence of* 3 *cationic planes according to* (Fe-Na-Fe).

INTRODUCTION. — Dans le cadre de l'étude du système Fe-Na-O nous avons montré l'existence d'un nouveau composé de formule $NaFe_2O_3$ ([1]) présentant deux variétés polytypes :

— $NaFe_2O_3$ α de structure rhomboédrique groupe R $\bar{3}$ m, R 3 m ou R 32 avec $a = 3{,}047$ Å, $c = 31{,}04$ Å ([2]);

TABLEAU 1

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}
0 0 1	7,778	7,800	22,37	22
0 0 2	3,889	3,900	3,72	8,21
1 0 0	2,638	2,644	4,95	7,64
0 0 3	2,593	2,600	10,20	7,55
1 0 1 / 1 0 $\bar{1}$	2,499	2,505	32,16	30,00
1 0 2 / 1 0 $\bar{2}$	2,184	2,187	93,81	100,00
1 0 3 / 1 0 $\bar{3}$	1,849	1,851	3,33	3,53
1 0 4 / 1 0 $\bar{4}$	1,565	1,567	27,36	22,16
1 1 0	1,524	1,528	24,09	24,00
1 1 2	1,418	1,419	1,16	2,11
1 0 5 / 1 0 $\bar{5}$	1,340	1,340	5,54	2,20
2 0 0 / 1 1 3	1,314	1,313	9,61	9,04

— $NaFe_2O_3$ β dont le cliché de poudre avait été indexé dans une maille hexagonale avec $a = 3{,}045$ Å, $c = 15{,}55$ Å ([2]).

Par chauffage pendant 20 jours à 1 000°C dans un tube en or d'un mélange $NaFeO_2 + (1/3)(Fe_2O_3 + Fe)$ de petits cristaux de la seconde variété sont isolés. Une étude sur monocristal a donc été entreprise.

1. ÉTUDE STRUCTURALE. — L'examen du monocristal (chambres de Weissenberg et de précession) indique que la maille élémentaire est hexagonale de symétrie rhomboédrique.

Les groupes d'espace possibles sont P 321, P 3 *m* 1, P $\bar{3}$ *m* 1. Les paramètres affinés par une méthode de moindres carrés ([3]) à partir des distances interréticulaires mesurées sur cliché de poudre sont

$$\left.\begin{aligned} a &= 3{,}047\,\text{Å} \\ c &= 7{,}778\,\text{Å} \end{aligned}\right\} \quad c/a = 2{,}55.$$

La valeur du paramètre *c* correspond à 3 plans cationiques au lieu de 12 dans la variété α.

L'arrangement des plans anioniques doit rester le même que dans $NaFe_2O_3$ α. La succession le long de l'axe *c* étant ABCABC... En ce qui concerne les plans cationiques, il n'existe que deux arrangements possibles :

– soit une succession FeNaFe;

– soit un empilement MFeM où M désigne un plan mixte contenant (1/2) Na+(1/2) Fe.

TABLEAU II

Fe.............	2 *d*	(1/3, 2/3, *z*) et (0, 0, $\bar{z}$)	*z* = 0,164 7 (4)
Na.............	1 *b*	(0, 0, *z*)	*z* = 0,500 0
O_1.............	1 *a*	(0, 0, 0)	–
O_2.............	2 *d*	(1/3, 2/3, *z*) et (0, 0, $\bar{z}$)	*z* = 0,665 0 (8)

Ces deux arrangements sont compatibles avec les trois groupes d'espaces précédents.

Nous avons donc éprouvé toutes les possibilités. Les résultats les plus satisfaisants avant affinement ont été obtenus avec le groupe d'espace P $\bar{3}$ m 1 et l'empilement cationique FeNaFe. C'est avec cette hypothèse que l'affinement a été entrepris. Les mesures d'intensité ont été réalisées à l'aide du rayonnement K_α du cobalt en utilisant un porte-échantillon tournant, étanche, à fenêtre de beryllium. Les intensités ainsi mesurées sont ensuite corrigées de manière à tenir compte de l'absorption du rayonnement par l'échantillon. L'intensité mesurée s'écrit :

$$I_m = I_0\, e^{-(\mu/\rho)\,\rho\, x\,(1/\cos\theta)}.$$

$(\mu/\rho)\,\rho$ représente le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon, la valeur numérique calculée est ici de 208 cm^{-1}.

TABLEAU III

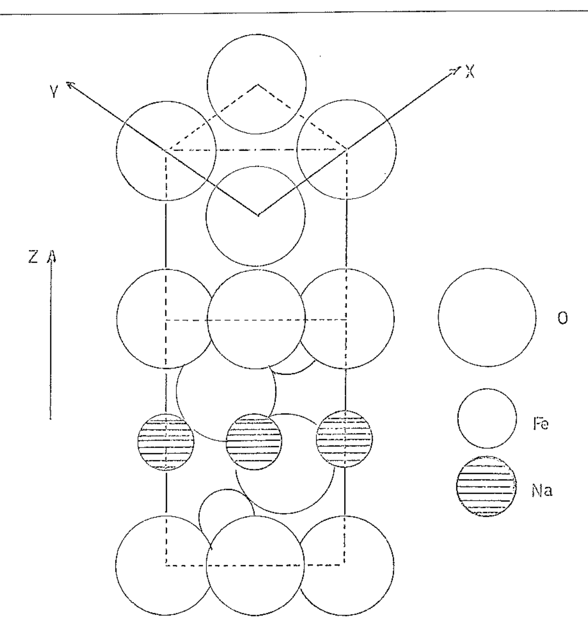
	Fe	Na	O_1	O_2
Fe..........	(6×) 3,05 (1)	(3×) 3,15 (2)	(3×) 2,17 (1)	(3×) 2,20 (3)
Na..........	(6×) 3,15 (2)	(6×) 3,05 (1)	(2×) 3,89 (1)	(6×) 2,18 (2)
O_1..........	(6×) 2,17 (1)	(2×) 3,89 (1)	(6×) 3,05 (1)	(6×) 3,14 (3)
O_2..........	(3×) 2,20 (3)	(3×) 2,18 (2)	(3×) 3,14 (3)	(6×) 3,05 (1)

x est l'épaisseur de l'échantillon qui est ici de l'ordre de 1/10 de millimètre.

θ représente l'angle de Bragg de la reflexion étudiée. Les valeurs de I_0 que l'on peut en déduire sont données dans le tableau I dans lequel la raie la plus intense a été normalisée à 100.

Le facteur de confiance après affinement est égal à 0,12. Le facteur d'agitation thermique B_G = 0,4 $Å^2$ a été fixé arbitrairement après essai. Les intensités calculées figurent au tableau I. Les positions atomiques figurent dans le tableau II.

Les distances interatomiques sont données par le tableau III.



Projection des atomes de la maille de $NaFe_2O_3$ β selon le plan 110.

Comme dans le cas de $NaFe_2O_3$ α tous les atomes sont en coordinence octaédrique. La figure ci-jointe montre la projection des atomes de la maille selon le plan 110.

2. Propriétés physiques. – $NaFe_2O_3$ étant toujours obtenu avec des traces de magnétite, il n'a pas été possible d'effectuer une mesure de densité ni de déterminer ses propriétés magnétiques et électriques.

(*) Séance du 6 juin 1977.

(1) J. M. Claude, A. M. El Balkhi, F. Jeannot, C. Gleitzer et J. Aubry, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 1975, p. 599-603.

(2) A. M. El Balkhi, M. Zanne et C. Gleitzer, *J. Solid State Chemistry*, 18, 1976, p. 293-297.

(8) Programme de A. A. Cox, The City University, London.

A. M. E. B., M. Z. et C. G. :
Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

A. C. :
Laboratoire de Minéralogie
et Cristallographie,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 162,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du sulfure mixte de cérium et de dysprosium* $CeDyS_3$. Note (*) de **Noël Rodier** et **Vovan Tien**, présentée par M. Georges Champetier.

$CeDyS_3$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial P *n m a*.

$$a = 7{,}344(4)\,\text{Å};\quad b = 3{,}948(2)\,\text{Å}\quad \text{et}\quad c = 15{,}278(8)\,\text{Å}.$$

Il est isotype de la variété α des sulfures de lanthanides L_2S_3. Z = 4. L'étude de la structure, effectuée sur un monocristal, a fait intervenir les intensités de 762 réflexions indépendantes. R = 0,05. Les atomes de cérium et de dysprosium ont respectivement pour coordinences 8 et 7.

$CeDyS_3$ *is orthorhombic, space group P n m a.*

$$a = 7.344(4)\,\text{Å},\quad b = 3.948(2)\,\text{Å}\quad \textit{and}\quad c = 15.278(8)\,\text{Å}.$$

It has the same crystal structure as lanthanide sulphides L_2S_3 α. Z = 4. *The atomic positions were determined from signle crystal X-ray diffraction data using 762 independent reflections.* R = 0.05. *Cerium atom is octacoordinated and dysprosium atom heptacoordinated.*

Ce composé a été rencontré dans une préparation réalisée dans le but de montrer l'existence d'un sulfure mixte de cérium et de dysprosium isotype de $Ce_4Lu_{11}S_{22}$ ([1]). A cet effet, le mélange des oxydes (2 Ce_2O_3, 11/2 Dy_2O_3) a été chauffé dans un courant de sulfure d'hydrogène, vers 1 300°C, pendant 4 h. Le monocristal utilisé, choisi parmi les fragments obtenus en écrasant grossièrement le produit issu de ce traitement, a sensiblement la forme d'un tronc de pyramide à base rectangulaire. Ses dimensions transversales sont comprises entre 75 et 110 μ et sa hauteur mesure environ 100 μ.

Les diagrammes de Weissenberg obtenus avec le rayonnement CuK_α révèlent une maille orthorhombique dont les dimensions sont : a = 7,344(4) Å; b = 3,948(2) Å et c = 15,278(8) Å.

L'existence des réflexions est limitée par les deux conditions : $0kl : k+l = 2n$ et $hk0 : h = 2n$, lesquelles autorisent les deux groupes spatiaux P *n m a* (n° 62) et P $n\,2_1\,a$ (n° 33). Les paramètres cristallins étant très voisins de ceux des sulfures L_2S_3 α des terres rares ([2]), nous avons admis provisoirement que le composé étudié cristallise sur le même modèle que ces derniers, donc que son groupe spatial est le groupe P *n m a*, les positions atomiques étant les positions 4 *c*. La vérification de cette hypothèse et la détermination de la formule constituent les objectifs de l'étude structurale.

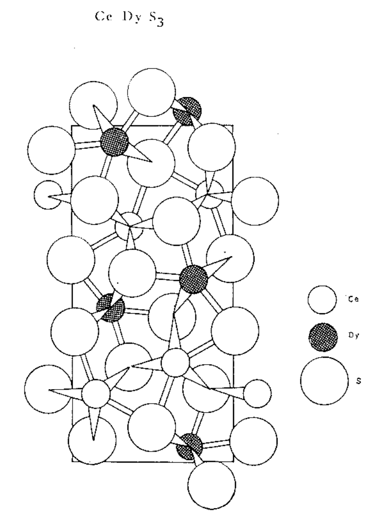
Les intensités des réflexions ont été mesurées avec un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD 4 » fonctionnant avec le rayonnement MoK_α isolé par un monochromateur. Le tableau I indique les conditions dans lesquelles les mesures ont été effectuées,

TABLEAU I

Amplitude du balayage : s (°) = 0,95 + 0,85 tg θ.
Domaine de mesures : $0 \leq \theta \leq 32°$; $0 \leq h \leq 10$; $0 \leq k \leq 5$; $0 \leq l \leq 22$.
Indices des réflexions de contrôle : 3 $\bar{1}$ $\bar{3}$ et 1 2 8.
Valeur moyenne de σ(F)/F pour les réflexions de contrôle : 0,009.
Nombre de réflexions mesurées : 855.
Nombre de réflexions utilisées : 762.

c'est-à-dire l'amplitude du balayage ω/2 θ, les limites du domaine étudié, les indices des réflexions choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement de l'appareil, ainsi que l'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant aux réflexions de contrôle. Les intensités des réflexions utilisées pour l'affinement des positions atomiques sont telles que $I > 2\sigma(I)$. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

La structure des sulfures L_2S_3 α a été décrite par Prewitt et Sleight ([3]) à propos de Gd_2S_3 et par Besançon ([4]) à propos de La_2S_3. Dans cette structure, les deux sites occupés par les métaux sont l'un octacoordiné, l'autre heptacoordiné. Les coordinences habituelles



du cérium et du dysprosium dans leurs combinaisons sulfurées étant respectivement de 8 et de 7, chacun des deux métaux s'est vu placer sur le site correspondant à son environnement usuel. Les affinements réalisés à partir de ces données, à l'aide du programme des moindres carrés de Busing, Martin et Lévy ([5]) attribuent aux facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de cérium et de dysprosium, des valeurs voisines respectivement de 0,5 et 0,7 $Å^2$, c'est-à-dire comparables, bien qu'un peu faibles, à celles que l'on obtient pour les différents lanthanides dans leurs sulfures. Il semble donc que chaque métal soit présent sur un seul site, ce qui conduit à la formule $CeDyS_3$.

Pour corriger les facteurs de structure des effets de l'absorption, le cristal a été assimilé à une sphère d'égal volume. Le coefficient d'absorption linéaire utilisé au cours de ce calcul ($\mu = 284\ cm^{-1}$) a été déduit des coefficients massiques d'absorption des éléments contenus dans le volume IV des International Tables for X-Ray Crystallography ([6]). La valeur obtenue pour le facteur $R = (\sum |F_0 - |F_c||)/\sum F_0$ en utilisant dans l'affinement les facteurs de structure corrigés et en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes est égale à 0,05.

Le tableau II rassemble les paramètres de position et d'agitation thermique et le tableau III les distances séparant les atomes métalliques des atomes de soufre placés dans leur voisinage immédiat. Dans ces tableaux, les atomes de même nature qui se corres-

TABLEAU II

Coordonnées atomiques relatives ([a]) *et facteurs de température*

Atomes	x	z	$10^4 \times \beta_{11}$	$10^4 \times \beta_{22}$	$10^4 \times \beta_{33}$	$10^4 \times \beta_{13}$
$Ce_{(a)}$	0,142 4 (1)	0,202 64 (6)	72 (2)	198 (5)	8,7 (3)	−2,4 (6)
$Dy_{(a)}$	0,767 7 (1)	0,543 42 (5)	92 (2)	251 (5)	11,0 (3)	−0,2 (5)
$S_{(1\,a)}$	0,010 0 (7)	0,393 2 (3)	95 (8)	240 (3)	13 (2)	0 (3)
$S_{(2\,a)}$	0,149 5 (7)	0,782 3 (3)	95 (7)	250 (30)	13 (1)	0 (3)
$S_{(3\,a)}$	0,374 4 (7)	0,564 9 (3)	89 (7)	240 (30	12 (1)	−2 (3)

([a]) Tous les atomes mentionnés dans ce tableau sont dans le plan $y = 0,25$.

TABLEAU III

Distances interatomiques en Å

$Ce_{(a)}$-$S_{(1\,a)}$	3,069 (6)	$Dy_{(a)}$-$S_{(1\,a)}$	2,906 (6)
$Ce_{(a)}$-$S_{(1\,b)}$	3,074 (6)	$Dy_{(a)}$-$S_{(2\,b)}$	2,796 (5)
$Ce_{(a)}$-$S'_{(2\,a)}$	2,924 (5) (2) ([a])	$Dy_{(a)}$-$S_{(3\,a)}$	2,907 (7)
$Ce_{(a)}$-$S'_{(2\,b)}$	2,778 (4) (2)	$Dy_{(a)}$-$S'_{(1\,a)}$	2,737 (4) (2)
$Ce_{(a)}$-$S'_{(3\,b)}$	2,892 (4) (2)	$Dy_{(a)}$-$S'_{(3\,a)}$	2,776 (4) (2)
Moyenne	2,916	Moyenne	2,805

([a]) Le chiffre (2) indique que la distance auprès de laquelle il est placé intervient 2 fois.

pondent par les opérations de symétrie du groupe, sont différenciés par la présence, auprès du symbole E (n) qui les caractérise, de l'une des lettres a ou b et éventuellement d'un prime. La correspondance entre les coordonnées atomiques et les appellations est la suivante :

$$x,\ \frac{1}{4},\ z : E_{(na)};\qquad \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{2}-z : E_{(nb)},$$
$$\bar{x},\ \frac{3}{4},\ \bar{z} : E'_{(na)};\qquad \frac{1}{2}-x,\ \frac{3}{4},\ \frac{1}{2}+z : E'_{(nb)}.$$

Sur la figure sont représentés les atomes des plans $y = 1/4$ et $y = -1/4$.

Les 8 atomes de soufre qui entourent l'atome de cérium sont situés, trois dans le plan $y = -0,25$, trois autres, homologues des précédents, dans le plan $y = 0,75$, et les deux derniers dans le plan $y = 0,25$ en avant des faces latérales du prisme droit formé par les 6 premiers (coordinence 8-prismatique).

Les 7 atomes de soufre placés au voisinage de l'atome de dysprosium réalisent un polyèdre que l'on fait dériver généralement de l'octaèdre par dédoublement de l'un des sommets. Les atomes de soufre sont pentacoordinés. Comme cela a déjà été constaté dans Gd_2S_3 et dans La_2S_3, on observe que la distance $S_{(2\,a)}-S_{(3\,a)}$ (3,091(8) Å) est nettement inférieure à la distance moyenne séparant habituellement 2 atomes de soufre voisins dans les sulfures métalliques. Selon Prewitt et Sleight, cette anomalie s'explique par la très forte « densité » des métaux autour de ces deux atomes de soufre.

En conclusion, cette étude apporte une confirmation des résultats que nous avons précédemment publiés [Carré et coll. ([7]), Rodier et coll. ([8])]. Nous avions indiqué, à partir de l'examen des diagrammes de poudre, que les composés $LL'S_3$ possèdent le type $La_2S_3\ \alpha$ lorsqu'ils sont formés par deux lanthanides légers, ou par un lanthanide léger et

un lanthanide intermédiaire (par exemple, pour L = Pr, L′ = Nd à Ho). Nous avions alors avancé l'hypothèse d'une répartition différenciée des deux lanthanides sur les deux types de sites de la structure, qui est totalement confirmée.

(*) Séance du 13 juin 1977.

(1) N. Rodier et Vovan Tien, *Bull. Soc. Fr. Minéral.* et *Cristallogr.*, 98, 1975, p. 30-35.

(2) M. Patrie, *Thèse Doct. Université*, Paris, 1957.

(3) C. T. Prewitt et A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 716, 1968, p. 1090.

(4) P. Besançon, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1971.

(5) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, Oak Ridge National Laboratory, Report O.R.N.L., TM 305, 1962.

(6) *International Tables for X-Ray Crystallography*, IV, 1974, p. 61-66, The Kynoch Press, Birmingham, England.

(7) D. Carre, J. Flahaut, P. Khodadad, P. Laruelle, N. Rodier et Vovan Tien, *J. Solid State Chem.*, 7, 1973, p. 321.

(8) N. Rodier, Vovan Tien et M. Guittard, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1209-1218.

N. R. :

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
rue J.-B.-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry;*

V. T. :

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
associé au C.N.R.S. n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de Paris-V,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés oxoacido-basiques du vanadium* (V) *en solution dans* NaCl-KCl *à* 727°C. Note (*) de **Richard Combes, Francisco de Andrade** et **Luiz Carvalho**, présentée par M. Gaston Charlot.

Grâce à une électrode de zircone stabilisée à la chaux, déjà décrite par un des auteurs, le titrage des ions hydroxyde dissous dans NaCl-KCl par le pentoxyde de vanadium a été réalisé. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence les espèces $V_2O_7^{4-}$ et VO_3^- et de déterminer à 727°C les constantes des réactions d'échange de l'ion O^{2-} qui y sont associées.

Titration by vanadium pentoxide of hydroxide ions dissolved in NaCl-KCl *has been realized thanks to a calcia stabilized zirconia electrode, previously described by one of the authors. The results obtained showed the existence of the species* $V_2O_7^{4-}$ *and* VO^- *and allowed the determination of the constants of the corresponding exchange reactions of* O^{2-}.

INTRODUCTION. — Dans une série d'articles précédents [(1) à (5)], nous avons montré qu'une électrode faite d'une membrane de zircone stabilisée à la chaux, était indicatrice de l'activité des ions oxyde et permettait de déterminer les grandeurs analytiques relatives à l'échange de l'ion O^{2-} dans les chlorures fondus.

Plus récemment, nous avons ainsi étudié les propriétés oxoacido-basiques du tungstène (VI) afin de prévoir les conditions de dissolution de la scheelite dans NaCl-KCl [(6), (7)].

Nous présentons ici l'étude, réalisée au moyen de l'électrode indicatrice des ions oxyde, du vanadium (V) en solution dans NaCl-KCl (1-1) à 727°C.

PRINCIPE. — Du pentoxyde de vanadium solide (« Merk »), parfaitement sec, est ajouté progressivement à une solution de concentration connue d'ions oxyde dans NaCl-KCl, obtenue à l'aide du tampon $NaOH/H_2O$ dont les caractéristiques ont déjà été déterminées dans ce milieu [(1) à (3)].

Tout au long du titrage, les variations de la concentration des ions oxyde (O^{2-}) sont suivies en mesurant le potentiel de l'électrode à membrane par rapport à une électrode de référence du type Ag/AgCl bien connu (8). Les courbes potentiométriques ainsi obtenues, permettent de préciser, par leur analyse mathématique, la quantitativité et la stoechiométrie des réactions étudiées.

RÉSULTATS. — Les courbes représentant la variation du potentiel E de l'électrode indicatrice en fonction de α (α désigne le rapport de la quantité de V_2O_5 ajouté à la quantité initiale de soude), sont du type de celle représentée sur la figure. Elles mettent toutes en évidence l'existence de deux points d'équivalence, pour $\alpha = 0,25$ et $\alpha = 0,5$, ce qui permet de supposer que les réactions de titrage sont respectivement

$$4\,OH^- + V_2O_5 \rightleftharpoons V_2O_7^{4-} + 2\,H_2O, \qquad \alpha_{eq} = 0,25,$$

puis

$$V_2O_7^{4-} + V_2O_5 \rightleftharpoons 4\,VO_3^-,$$

ou globalement

$$4\,OH^- + 2\,V_2O_5 \rightleftharpoons 4\,VO_3^- + 2\,H_2O, \qquad \alpha_{eq} = 0,5.$$

Cette hypothèse a été confirmée par l'analyse mathématique des courbes obtenues. En effet, avant le premier point équivalent ($\alpha < 0{,}25$), la variation du potentiel E est de la forme

$$E = A - \frac{2{,}3\,RT}{F} \log(1 - 4\,\alpha), \tag{1}$$

avec

$$A = E^0 - \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log \frac{K_1}{PH_2O} - \frac{2{,}3\,RT}{F} \log Co,$$

où E^0, R, T, F ont les significations habituelles, K_1 est la constante de l'équilibre OH^-/H_2O et Co représente la concentration initiale de soude exprimée en molalité.

TABLEAU

Valeurs de A, B, C *et* 2,3 RT/2 F *en millivolts, obtenues lors du titrage des ions* OH^- *à la concentration* Co *par* V_2O_5, *pour différentes valeurs de* PH_2O, *dans* NaCl-KCl (1-1) *à* 727°C

$Co/mol.kg^{-1}$	PHO_2/atm	2,3 RT/F	A/mV	2,3 RT/2 F ($0{,}25 < \alpha < 0{,}5$)	B/mV
0.158	2.10^{-2}	219 ± 20	−660 ± 30	112 ± 15	−128 ± 13
0.100	$3.16.10^{-2}$	199 ± 1	−691 ± 1	88 ± 10	−238 ± 9
0.126	$2.5.10^{-2}$	206 ± 13	−712 ± 7	96 ± 4	−223 ± 4
0.100	2.10^{-2}	217 ± 11	−600 ± 4	111 ± 10	−141 ± 8

$Co/mol.kg^{-1}$	2,3 RT/2 F $\alpha > 0{,}5$	C/mV	$-\log \beta_1$	$-\log K_2$
0.158	66 ± 13	69 ±4	8.4 ± 0.6	9.4 ± 0.5
0.100	104 ± 5	13 ± 4	8.4 ± 0.2	9.3 ± 0.2
0.126	105 ± 5	26 ± 3	8.3 ± 0.3	9.4 ± 0.2
0.100	96 ± 7	75 ± 7	8.3 ± 0.4	8.8 ± 0.4

Entre le premier et le deuxième point équivalent, ($0{,}25 < \alpha < 0{,}5$), l'expression de E devient

$$E = B - \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log \frac{1 - 2\,\alpha}{(4\,\alpha - 1)^2}, \tag{2}$$

avec

$$B = E^0 - \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log \beta_1 + \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log 2\,Co.$$

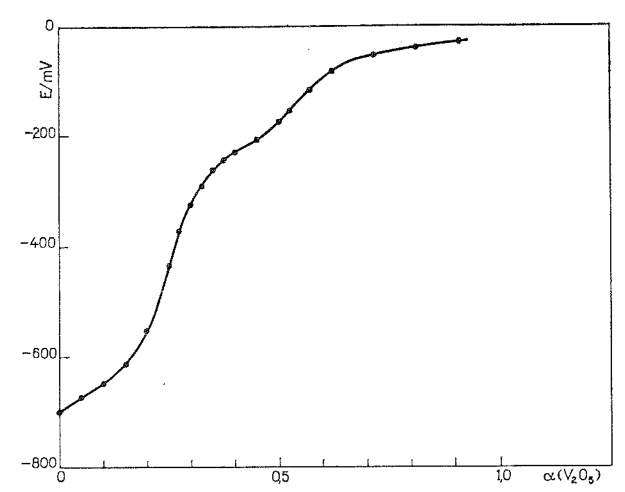
Au-delà du deuxième point équivalent ($\alpha > 0{,}5$), les courbes obtenues sont mono-logarithmiques, du type

$$E = C + \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log(\alpha - 0{,}5), \tag{3}$$

$$C = E^0 - \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log K_2 - \frac{2{,}3\,RT}{2\,F} \log Co,$$

confirmant ainsi la solubilité de V_2O_5 dans ce milieu, comme cela avait été mis en évidence qualititativement au préalable.

Les valeurs des grandeurs A, B, C et 2,3 RT/2 F obtenues par l'analyse des courbes représentatives des fonctions (1), (2) et (3), pour différentes valeurs de Co et PH_2O, sont rassemblées dans le tableau, ainsi que les constantes β_1 et K_2 qui peuvent en être déduites. Les incertitudes ont été calculées pour un taux de probabilité de 95 %.



Variation du potentiel de l'électrode indicatrice de pO^{-2} au cours du titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration de 0,1 mol.Kg^{-1} dans NaCl-KCl à 727°C, sous la pression partielle de vapeur d'eau $PH_2O = 3,16.10^{-2}$ atm.

La valeur moyenne de ces résultats permet de considérer que, dans NaCl-KCl (1-1) à 727°C, les équilibres mettant en jeu O^{2-} et $V^{(V)}$ sont caractérisés par les relations suivantes :

$$\beta_1 = \frac{(O^{2-})(VO_3^-)^2}{(V_2O_7)^{4-}} = 10^{-(8,3\pm0,3)}$$

$$K_2 = \frac{(O^{2-})(V_2O_5)}{(VO_3^-)} = 10^{-(9,3\pm0,3)}.$$

Discussion. — Les résultats obtenus mettent en évidence trois variétés oxoacido-basiques du $V^{(V)}$ dans NaCl-KCl à 727°C ($V_2O_7^{4-}$, VO_3^-, V_2O_5). L'espèce la plus oxobasique, VO_4^{3-}, n'a pas pu être formée aux pO^{2-} utilisés, contrairement aux résultats de Shams El Din (9) d'une part et de Van Norman et Osteryoung (10) d'autre part, dans LiCl-KCl. Cette différence provient sans doute du fait que Li_3VO_4 est peu soluble comme cela a récemment été montré par Chessmore et Laitinen (11).

L'existence du pyrovanadate $V_2O_7^{4-}$ en solution dans NaCl-KCl, alors qu'il est instable dans LiCl—KCl [(9), (10)], peut s'expliquer par l'oxoacidité relative plus élevée de ce dernier mélange. Il est en effet intéressant de noter que $V_2O_7^{4-}$ a été mis en évidence par Shams El Din dans les nitrates alcalins fondus.

Enfin, comme dans LiCl-KCl [(9), (10), (12)], VO_3^- et V_2O_5 ont été mis en évidence. Le pentoxyde de vanadium est soluble et se comporte comme un oxoacide assez fort. Compte tenu des valeurs de constantes obtenues, nous pouvons prévoir que V_2O_5 disso-

ciera certains oxydes tels que ZnO, FeO, NiO, dont les produits de solubilité ont été déterminés dans NaCl-KCl à cette température [(2), (3)]. Ce fait est en parfait accord avec les résultats obtenus par Molina (13) sur les mêmes oxydes dans LiCl-KCl.

(*) Séance du 6 juin 1977.

(1) R. COMBES, J. VEDEL et B. TRÉMILLON, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1740 et 275, série C, 1972, p. 199.
(2) R. COMBES, *Thèse*, Paris, 1973.
(3) R. COMBES, J. VEDEL et B. TRÉMILLON, *Electrochim. Acta*, 1975, p. 191.
(4) R. COMBES, R. FEYS et B. TRÉMILLON, *J. Electroanal. chem.*, 1977.
(5) R. COMBES et R. LYSY, *J. Electroanal. chem.*, 1977.
(6) F. DE ANDRADE, R. COMBES et B. TRÉMILLON, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 945.
(7) R. COMBES, F. DE ANDRADE et B. TRÉMILLON, *J. Electroanal. Chem.*, 1977.
(8) S. FLENGAS et T. INGRAHAM, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 714.
(9) A. SHAMS EL DIN et A. EL HOSARY, *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 131.
(10) J. VAN NORMAN et R. OSTERYOUNG, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 398.
(11) R. CHESSMORE et H. LAITINEN, *J. Electrochem. Soc.*, 2, 1975, p. 122.
(12) A. SHAMS EL DIN et A. EL HOSARY, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 464.
(13) R. MOLINA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 301.

R. C. :
E.N.S.C.P.,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris;*

F. de A. :
Instituto de Quimica,
Universidade federal de Sergipe,
49000 *Aracaju*,
Brésil;

L. C. :
Instituto de Quimica,
Universidade federal da Bahia,
40000 *Salvador*,
Brésil.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Extraction du nickel* (II) *par les acides dialkyldithiophosphoriques : Étude des conditions de réextraction.* Note (*) de **Hachem Nedjate** et **Jean-Louis Sabot,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'équilibre de partage du nickel (II) en présence d'acide diéthyl-2 hexyldithiophosphorique a été étudié. Les résultats sont présentés sous forme d'isothermes de partage qui permettent de définir les conditions de réextraction du nickel à partir de solutions organiques de diéthyl-2 hexyldithiophosphate de nickel. Un rendement appréciable de réextraction nécessite l'usage de solutions concentrées en acide chlorhydrique. La cinétique de la réaction a été brièvement étudiée ; l'état d'équilibre est d'autant plus lentement atteint que le groupement alkyle fixé sur l'acide dithiophosphorique est lourd ou plus ramifié.

Nickel distribution between organic solutions of dialkyldithiophosphate of nickel and aqueous solutions containing different concentrations of hydrochloric acid has been investigated.

First, the conditions of thermodynamic equilibrium have been verified. The influence of the nature of the alkyl group (in the dialkyldithiophosphate of nickel) on the reaction kinetics has been studied: usually the kinetics are slow and the alkyl group has an important influence.

From the distribution curves of nickel, it can be seen that high reextraction yields may be obtained by use of concentrated hydrochloric acid. For HCl $\geq$ 7.8 M, *at equilibrium (initial* HCl *concentration,* 8.2 M*) and an initial* | HL |/| NiL_2 | *ratio equal to* 0.23 *stripping yields is* 78 % *; with* 3 *successive operations, nickel stripping is quantitative.*

Il a été montré [(1), (2)] que les acides dialkyldithiophosphoriques extrayaient sélectivement le nickel (II) en milieu acide (pH $\simeq$ 0) ce qui permettait leur emploi pour le traitement des solutions de lixiviation par l'acide sulfurique sous pression des minerais oxydés de nickel de type latéritique. La nature du groupement alkyle, ou aryle, fixé sur l'acide dithiophosphorique influence fortement la cinétique de l'extraction et faiblement le partage des divers éléments [(3), (4)].

Nous présentons ici la détermination des isothermes de partage du nickel (II) en présence d'acide diéthyl-2 hexyl-dithiophosphorique (DE_2HTPA ou HL) en milieu acide chlorhydrique 2 à 8 M [ce qui correspond aux conditions envisageables pour la réextraction du nickel (II)], ainsi qu'une brève étude comparative portant sur la cinétique de l'équilibre de partage réalisée avec trois dérivés alkylés.

Le dérivé diéthyl-2-hexyle a été choisi en raison de sa très faible solubilité en phase aqueuse (4), de sa solubilité appréciable en phase organique ce qui permet de préparer des réactifs d'extraction de capacité élevée, et de son coût peu élevé.

Les acides étudiés ont été synthétisés au laboratoire (5) à partir des alcools correspondants et de pentasulfure de phosphore.

La phase organique a la composition suivante : Solvesso 150 + octanol (160 g.l^{-1}) + acide dialkyldithiophosphorique HL + sel de nickel de l'acide précédent, NiL_2. La concentration en nickel en phase organique varie d'une expérience à l'autre mais la quantité totale d'agent complexant a été maintenue constante et égale à 0,475 M, soit

$$|HL|_{org} + 2|NiL_2|_{org} = 0{,}475 \text{ M}.$$

Les volumes des phases aqueuse et organique sont égaux, sauf indication contraire. La température est fixée à 25$\pm$0,5°C, les ampoules à décanter utilisées étant munies d'une double enveloppe dans laquelle circule le liquide thermostatique. L'agitation des ampoules est assurée de façon mécanique par un agitateur « Agitelec » (Société Toulemonde et Cie).

Les dosages de nickel sont effectués sur les solutions aqueuses par complexométrie avec l'EDTA ([7]). Le titre des solutions organiques est calculé par différence. Le dosage de HL libre en phase organique est effectué par potentiométrie au nitrate d'argent ([5]).

Étude cinétique. — Le tableau I donne les variations du rapport X_t/X_∞ entre les concentrations de nickel passé en phase aqueuse au temps t, X_t, et à l'équilibre, X_∞, pour une concentration initiale du nickel en phase organique égale à 6.10^{-2} M. Cette étude a été réalisée à acidité constante de la phase aqueuse (HCl = 2,06 M).

Nous constatons que les dérivés éthyl-2-hexyle et dodécyle ont des comportements sensiblement voisins; dans les deux cas la vitesse de la réaction de partage est beaucoup plus lente que dans le cas du dérivé butyle. Dans la suite du travail portant sur le DE_2HTPA, le temps d'agitation des phases a été fixé à 4 heures de façon à ce que l'état d'équilibre soit atteint.

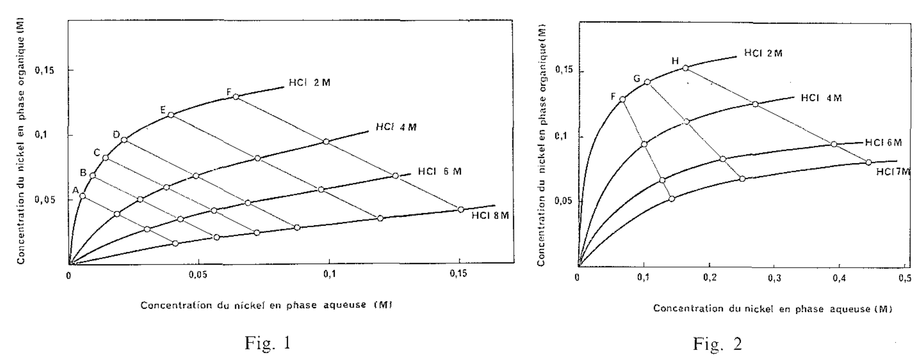


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes de partage du nickel entre des phases aqueuses d'acidité variée et une solution d'acide di-2-éthyl-hexyl-dithiophosphorique ($|HL|+2|NiL_2|=0{,}475$ M) dans le Solvesso 150 (+octanol 160 g.l^{-1}) ($V_{org}/V_{aq}=1$).

Fig. 2. — Courbes de partage du nickel entre des phases aqueuses d'acidité variée et une solution d'acide di-2-éthyl-hexyl-dithiophosphorique ($|HL|+2|NiL_2|=0{,}475$ M) dans le Solvesso 150 (+octanol 160 g.l^{-1}) (F, $V_{org}/V_{aq}=1$; G, $V_{org}/V_{aq}=2$; H, $V_{org}/V_{aq}=4$).

Partage du nickel. — L'équilibre de partage du nickel (II) est

$$Ni^{2+}_{aq} + 2\,HL_{org} \underset{\text{extraction}}{\overset{\text{réextraction}}{\rightleftharpoons}} NiL_{2\,org} + 2\,H^+_{aq}, \quad (1)$$

avec

$$\frac{1}{K_{ex}} = \frac{|HL|^2_{org}\,|Ni^{2+}|_{aq}}{|NiL_2|_{org}\,a^2_{H^+,aq}}, \quad (2)$$

HL représentant le DE_2HTPA.

Les solutions étant concentrées en acide il y a lieu de faire figurer dans l'expression de K_{ex} l'activité de H^+, a_{H^+}, et non sa concentration. Néanmoins les résultats expérimentaux présentés sont donnés à concentration d'acide chlorhydrique constante, sans chercher à exprimer l'activité de H^+, constante elle aussi, de ces solutions.

Les isothermes de partage donnent les variations de la concentration du nickel dans la phase organique, NiL_2, en fonction de sa concentration en phase aqueuse, Ni^{2+}. La réaction (1) mettant en jeu des ions H^+, l'acidité de la phase aqueuse avant et après

TABLEAU I

Cinétique de réextraction du nickel pour différents extractants à 25±0,5°C.
$|NiL_2| = 6.10^{-2}$ M, $2|NiL_2| + |HL| = 0{,}475$ M, HCl=2,06 M.

Groupement alkyle	X_t/X_∞ à différentes valeurs de t (en minutes)								
	2	5	15	30	60	120	180	240	300
Butyle	0,36	0,64	0,96	1	1	1	1	1	1
Éthyl-2 héxyle	0,06	0,13	0,32	0,49	0,71	0,96	1	1	1
Dodécyle	0,10	0,20	0,46	0,73	0,91	0,97	1	1	1

extraction est différente. Cette différence est d'autant plus importante que la concentration totale en nickel (II) est plus élevée, comme le montre le tableau II qui donne les compositions des phases aqueuse et organique lors d'extractions réalisées pour différentes concentrations en nickel et en acide chlorhydrique.

TABLEAU II

Réextraction du nickel en milieu acide chlorhydrique :
$|HL| + 2|NiL_2| = 0{,}475$ M ($V_{org}/V_{aq} = 1$).

Concentrations initiales		Concentrations à l'équilibre		
Ni (II) (mole.l⁻¹)	*HCl* (mole.l⁻¹)	Ni (II) en phase organique (mole.l⁻¹)	Ni (II) en phase aqueuse (mole.l⁻¹)	HCl en phase aqueuse (mole.l⁻¹)
A 0,192	2,06	0,063	0,129	1,93
	4,12	0,098	0,094	3,90
	6,16	0,125	0,067	5,85
	8,23	0,149	0,043	7,76
B 0,153	2,06	0,038	0,115	1,98
	4,12	0,072	0,081	4,00
	6,16	0,097	0,057	5,95
	8,23	0,118	0,035	7,90
C 0,115	2,06	0,021	0,094	2,02
	4,12	0,049	0,066	4,01
	6,16	0,069	0,046	5,96
	8,23	0,087	0,028	7,98
D 0,0961	2,06	0,0148	0,0813	2,03
	4,12	0,0381	0,0579	4,02
	6,16	0,0565	0,0395	6,03
	8,23	0,0717	0,0244	8,00
E 0,0769	2,06	0,0100	0,0669	2,04
	4,12	0,0282	0,0487	4,04
	6,16	0,0438	0,0331	6,05
	8,23	0,0570	0,0199	8,04
F 0,0577	2,06	0,0063	0,0513	2,05
	4,12	0,0196	0,0381	4,06
	6,16	0,0316	0,0261	6,07
	8,23	0,0422	0,0155	8,09

On remarque qu'aux fortes concentrations en acide chlorhydrique celui-ci est partiellement extrait, ce fait étant lié à la présence d'octanol ([8]).

Il est possible à partir des données du tableau II de calculer les concentrations du nickel (II) dans chaque phase pour une acidité constante à l'équilibre, en procédant par interpolation ([4]). Nous présentons sous forme d'isothermes de partage les résultats ainsi obtenus (*fig.* 1), ce qui correspond à représenter la section selon des plans perpendiculaires à l'axe des a_{H^+} de la surface de partage définie par Forrest et Hugues [([9]), ([10])] qui représente les conditions d'équilibre d'un système à trois dimensions ($Ni(II)_{aq}$, $Ni(II)_{org}$, a_{H^+}).

Les droites A, B, C, D, E, F représentent dans notre système de coordonnées $Ni(II)_{org} = f(Ni(II)_{aq})$ les systèmes pour lesquels la concentration totale en nickel ($Ni(II)_{aq} + Ni(II)_{org}$) est constante. Leurs intersections avec les isothermes de partage correspondent donc, à la correction d'acidité près, aux états d'équilibre décrits par les lignes A, B, C, D, E, F du tableau II.

La quantité de nickel (II) en phase aqueuse pour une quantité totale constante de réactif est d'autant plus grande que le rapport $[HL]/[NiL_2]$ est petit, à acidité constante. Pour une valeur de $[HL]/[NiL_2]$ initiale de 0,235 et HCl 7,76 M, le rendement de l'extraction est voisin de 78 %. Une extraction quasi totale peut donc être obtenue en 2 à 3 étages.

Pour une application hydrométallurgique il est nécessaire d'obtenir une solution aqueuse finale concentrée en nickel (II). Ceci peut être obtenu en opérant avec un volume (ou un débit dans le cas d'un traitement à contre-courant) de phase organique supérieur à celui de la phase aqueuse, au prix d'une certaine perte de rendement.

Conclusion. — Le travail présenté permet de choisir les conditions de réextraction du nickel (II), c'est-à-dire l'acidité de la phase aqueuse, les volumes respectifs des phases, le nombre d'équilibres successifs à réaliser; le choix final des conditions opératoires dépend en fait des contraintes imposées par le problème à traiter.

(*) Séance du 27 juin 1977.

([1]) T. H. Handley et J. A. Dean, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1312.
([2]) T. H. Handley, R. H. Zucal et J. A. Dean, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 1163.
([3]) H. Nedjate, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 885.
([4]) H. Nedjate, J.-L. Sabot et D. Bauer (à paraître).
([5]) G. M. Kosolapoff, *Organic Phosphorus Compounds*, J. Wiley and Sons, New York, 1950, p. 236.
([6]) D. N. Bernhart, *Treatrise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff et P. J. Elving, Interscience, New York, 13, 1966, p. 331.
([7]) G. Charlot, *Analyse quantitative minérale*, 5e éd., Masson, Paris, 1966, p. 980.
([8]) S. Tribalat, *Ann. Chim.*, 12e série, 8, 1953, p. 642.
([9]) C. Forrest et M. A. Hugues, *Hydrometallurgy*, 1, 1975, p. 25.
([10]) C. Forrest et M. A. Hughes, *Hydrometallurgy*, 1, 1974, p. 139.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
10, rue Vauquelin,
75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le polymorphisme du diborate de thallium I.* Note (*) de **Marcel Touboul** et **Dénagnon Amousson,** présentée par M. Jean Wyart.

Des monocristaux de deux variétés allotropiques du diborate de thallium I ont été préparés.

$Tl_2B_4O_7\beta$ cristallise dans le système rhomboédrique; les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a=13{,}692\pm0{,}003\ \text{Å};\quad c=6{,}725\pm0{,}005\ \text{Å};\quad Z=6;$$

groupe d'espace P 3 ou $P\bar{3}$.

$Tl_2B_4O_7\alpha$ cristallise dans le système orthorhombique :

$$a=12{,}338\pm0{,}003\ \text{Å};\quad b=5{,}347\pm0{,}002\ \text{Å};$$
$$c=12{,}925\pm0{,}003\ \text{Å};\quad Z=4;$$

groupe d'espace A *m m* 2 ou A *m m m*.

Les diagrammes de poudre de ces composés sont donnés.

Le schéma suivant peut être proposé :

$$\underset{\text{symétrie inconnue}}{Tl_2B_4O_7\gamma} \rightarrow \underset{\text{rhomboédrique}}{Tl_2B_4O_7\beta} \xrightleftharpoons{498^\circ C} \underset{\text{orthorhombique}}{Tl_2B_4O_7\alpha}$$

Monocrystals of two thallium I diborates have been synthesized.

$Tl_2B_4O_7\beta$ *crystallizes in rhombohedric system; the parameters of the hexagonal lattice are:*

$$a=13.692\pm0.003\ \text{Å};\quad c=6.725\pm0.005\ \text{Å};\quad Z=6;$$

space group P 3 *or* $P\bar{3}$.

$Tl_2B_4O_7\alpha$ *crystallizes in orthorhombic system:*

$$a=12.338\pm0.003\ \text{Å};\quad b=5.347\pm0.002\ \text{Å};$$
$$c=12.925\pm0.003\ \text{Å};\quad Z=4;$$

space group A *m m* 2 *or* A *m m m.*

The indexed X-*ray powder patterns are given.*

This diagram may be proposed:

$$\underset{\text{unknown symmetry}}{Tl_2B_4O_7\gamma} \rightarrow \underset{\text{rhombohedric}}{Tl_2B_4O_7\beta} \xrightleftharpoons{498^\circ C} \underset{\text{orthorhombic}}{Tl_2B_4O_7\alpha}$$

Lors de l'étude du système binaire $Tl_2O\text{-}B_2O_3$ l'un d'entre nous [1] avait mis en évidence trois variétés allotropiques de diborate de thallium I anhydre. Deux d'entre elles avaient pu être isolées et caractérisées par leur diagramme de poudre; il s'agit des formes γ métastable au-dessous de 494°C et β stable au-dessous de 498°C.

La troisième variété, α, stable entre 498 et 542°C (température correspondant à la péritexie de $Tl_2B_4O_7\alpha$) n'avait pu être isolée. Ce polymorphisme du diborate de thallium I, responsable de la complexité des équilibres du système binaire $Tl_2O\text{-}B_2O_3$ entre $TlBO_2$ et TlB_3O_5, représentait un handicap sérieux pour l'obtention de monocristaux. Néanmoins, deux séries de monocristaux ont été isolées : $Tl_2B_4O_7\beta$ et $Tl_2B_4O_7\alpha$.

Le produit de départ pour cette étude est le composé $Tl_2B_4O_7 . 6 H_2O$ facilement préparé à partir d'acide borique et de carbonate de thallium I. Une déshydratation suivie d'une fusion conduit après refroidissement à un verre.

$Tl_2B_4O_7\beta$. — Cette phase cristallise à partir du verre après recuit vers 450°C pendant 4 jours; les clichés sur monocristaux montrent que $Tl_2B_4O_7\beta$ est de symétrie rhomboédrique. Les paramètres de la maille hexagonale multiple affinés par moindres carrés à l'aide du diagramme de poudre sont :

$$a = 13,692 \pm 0,003 \text{ Å}; \qquad c = 6,725 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Avec Z = 6, la densité calculée 5,2 est en bon accord avec la densité mesurée 5,3. L'absence d'extinctions systématiques est compatible avec les groupes spatiaux P 3 et P $\bar{3}$. Le diagramme de poudre indexé est présenté dans le tableau I.

TABLEAU I

Diagramme de poudre de $Tl_2B_4O_7\beta$

h k i l	$d_{calc.}$(Å)	$d_{obs.}$(Å)	I/I_0	*h k i l*	$d_{calc.}$(Å)	$d_{obs.}$(Å)	I/I_0
$1 0 \bar{1} 0$	11,86	11,80	09	$1 0 \bar{1} 2$	3,22	3,22	06
0 0 0 1	6,72	6,74	09	$2 2 \bar{4} 1$	3,05	3,04	24
$0 2 \bar{2} 0$	5,95	5,99	04	$1 1 \bar{2} 2$	3,00	2,99	32
$1 0 \bar{1} 1$	5,85	5,86	100	$0 4 \bar{4} 0$	2,964	2,963	48
$1 1 \bar{2} 1$	4,80	4,84	21	$3 1 \bar{4} 1$	2,954	2,956	38
$1 2 \bar{3} 1$	3,72	3,71	29	$2 0 \bar{2} 2$	2,924	2,920	39
$2 2 \bar{4} 0$	3,45	3,46	05	$1 4 \bar{5} 0$	2,591	2,592	14
$0 3 \bar{3} 1$	3,40	3,40	06	$2 3 \bar{5} 1$	2,540	2,542	09
0 0 0 2	3,36	3,37	17	$4 1 \bar{5} 1$	2,441	2,442	09
$3 1 \bar{4} 0$	3,31	3,32	93	$2 2 \bar{4} 2$	2,392	2,392	04

$Tl_2B_4O_7\alpha$. — Des monocristaux de cette phase ont été obtenus en réalisant un recuit de 1 semaine à 530°C à partir de la phase liquide; ils sont transparents.

L'interprétation des clichés de cristal oscillant et de Weissenberg permet de conclure que $Tl_2B_4O_7\alpha$ a une symétrie orthorhombique; les conditions d'existence des taches de diffraction :

$$h k l \quad k + l = 2n; \qquad 0 k l \quad k + l = 2n;$$
$$h k 0 \quad k = 2n; \qquad 0 k 0 \quad k = 2n; \qquad 0 0 l \quad l = 2n,$$

sont compatibles avec les groupes A*mm*2 et A*mmm*. Les paramètres de la maille orthorhombique de $Tl_2B_4O_7\alpha$ sont

$$a = 12,338 \pm 0,003 \text{ Å}; \qquad b = 5,347 \pm 0,002 \text{ Å}; \qquad c = 12,925 \pm 0,003 \text{ Å}.$$

La densité mesurée 4,5 conduit à Z = 4; la densité calculée est 4,4.

Les raies du diagramme de poudre sont indexées dans le tableau II.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPÉRATURE VARIABLE. — A l'aide d'une chambre Guinier-Lenné, plusieurs expériences sur poudre obtenue après broyage de monocristaux ont été réalisées : par montée de la température entre 400 et 550°C le passage de la forme β à la forme α de $Tl_2B_4O_7$ est observé. Différents paliers de température réalisés entre 500 et 530°C montrent toujours le diagramme de poudre de $Tl_2B_4O_7\alpha$. Lors du refroidissement, le retour à $Tl_2B_4O_7\beta$ se fait avec retard.

Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux de la variété γ; cela s'explique par le fait que cette phase est métastable et qu'un recuit conduit toujours à la variété stable β. Nous pouvons donc simplement schématiser ainsi le processus de transformation des différentes variétés cristallines du diborate de thallium I :

$$\underset{\text{symétrie inconnue}}{Tl_2B_4O_7\gamma} \longrightarrow \underset{\text{rhomboédrique}}{Tl_2B_4O_7\beta}$$

$$\underset{\longleftarrow}{\overset{498^{\circ}C}{\longrightarrow}} \underset{\text{orthorhombique}}{Tl_2B_4O_7\alpha} \underset{\longleftarrow}{\overset{542^{\circ}C}{\longrightarrow}} \underset{\text{orthorhombique}}{TlB_3O_5} + \text{liquide à 23 \% en poids de } B_2O_3\,.$$

Aucune isotypie n'a été relevée entre les diborates de thallium I et les diborates alcalins connus [(2), (3), (4)].

TABLEAU II

Diagramme de poudre de $Tl_2B_4O_7\,\alpha$

h k l	$d_{calc.}$(Å)	$d_{obs.}$(Å)	I/I_0	*h k l*	$d_{calc.}$(Å)	$d_{obs.}$(Å)	I/I_0
0 0 2	6,46	6,48	m	0 2 0	2,674	2,681	tf
1 1 1	4,59	4,60	f	4 1 1	2,617	2,641	m
3 0 0	4,11	4,10	f	3 1 3	2,599	2,592	m
2 1 1	3,85	3,82	ttf	3 0 4	2,541	2,541	f
0 1 3	3,35	3,34	TF	1 2 2	2,422	2,403	m
1 1 3	3,23	3,23	f	0 1 5	2,327	2,327	m
1 0 4	3,12	3,12	m	2 1 5	2,178	2,180	m
4 0 0	3,08	3,07	m	0 0 6	2,154	2,152	f
2 1 3	2,95	3,02	tf	1 0 6	2,122	2,122	tf
2 0 4	2,862	2,844	f	6 0 0	2,056	2,052	f

L'examen des résultats de la cristallochimie des borates de thallium I [(5), (6), (7), (8)] permet de tirer la conclusion suivante : alors qu'une isotypie est observée avec les borates des métaux alcalins lourds (K, Rb, Cs) lorsque le rapport B_2O_3/M_2O est supérieur à 2, aucune analogie n'est remarquée quand ce rapport est inférieur ou égal à 2. Cela peut se traduire par une modification du squelette anionique (9) due, peut-être, à l'influence stéréochimique du doublet 6 s^2 du thallium monovalent. La résolution des structures permettra de vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 27 juin 1977.

(1) M. Touboul, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 347.
(2) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, 24, 1968, p. 179.
(3) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, 28, 1972, p. 3089.
(4) J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, 30, 1974, p. 578.
(5) M. Touboul, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1025.
(6) Y. Piffard, R. Marchand et M. Tournoux, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 210.
(7) D. Amoussou, *Thèse de spécialité*, Paris, 1976.
(8) M. Touboul et D. Amoussou, *J. Less-Common Metals* (sous presse).
(9) M. Touboul et D. Amoussou, *La structure de* $TlBO_2$ (en cours de rédaction).

Université Pierre-et-Marie-Curie,
Laboratoire de Chimie structurale des Matériaux,
Bât. F
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique de monohydrate* $K_2Sn^{IV}F_6$, H_2O. *Comportement thermique des hexafluorostannates :* $M^I_2Sn^{IV}F_6$ *où* $M^I = K$, Rb, Cs, NH_4 *et* Tl. Note (*) de **Abbas Lari-Lavassani,** présentée par M. Georges Champetier.

Caractéristiques cristallographiques de K_2SnF_6, H_2O. Il cristallise dans le système orthorhombique avec 16 motifs par maille.

La stabilité thermique et le processus de thermolyse des hexafluorstannates $M^I_2Sn^{IV}F_6$ ont été précisés.

K_2SnF_6, H_2O *is crystallized in the orthorhombic form with* Z, 16. *The unit cell dimensions are* $a = 17.664(5)$ Å; $b = 11.687(5)$ Å; $c = 13.758(6)$ Å.

The thermal stability and the thermolysis process of hexafluorostannates M^I_2SnFe *have also been discussed.*

Les hexafluorostannates $M^I_2SnF_6$ ($M^I = K$, Rb, Cs, NH_4, et Tl) sont tous anhydres (1), sauf celui pour lequel $M^I = K$, qui peut aussi être préparé à l'état hydraté : K_2SnF_6, H_2O.

Cette Note rassemble les résultats de l'étude cristallographique de K_2SnF_6, H_2O, ainsi que le comportement thermique des composés $M^I_2SnF_6$ de structure hexagonale $P\bar{3}m1$.

I. ÉTUDE DE K_2SnF_6, H_2O. — Marignac (2), sans donner de détails sur leur préparation, signalait l'existence de deux formes possibles de K_2SnF_6, H_2O : l'une octaédrique, l'autre en forme de feuilles.

Briggs (3) identifie la forme octaédrique comme K_2SnF_6, H_2O, l'autre étant K_2SnF_5OH, H_2O.

Fischer (4) mentionne, sans la décrire, la formation d'un précipité à partir d'une solution contenant l'ion SnF_6^{2-} en présence de KF.

Kriegsmann et Kessler (5) ont préparé K_2SnF_6, H_2O, d'après la méthode de Briggs à partir de $SnCl_4$ et KF en solution aqueuse.

Quelle que soit la forme des cristaux, nous n'avons isolé qu'une seule phase : K_2SnF_6, H_2O. Le schéma réactionnel est le suivant

$$SnCl_4 + 4\,NH_4OH \rightarrow Sn(OH)_4 + 4\,NH_4Cl,$$
$$Sn(OH)_4 + 4\,HF + 2\,KF \rightarrow K_2SnF_6\ (\text{solution}) + 4\,H_2O.$$

La solution obtenue est filtrée, puis évaporée lentement, il se dépose alors des monocristaux de K_2SnF_6, H_2O dont la croissance est facile.

Les dosages réalisés au centre de microanalyse du C.N.R.S. confirment la stœchiométrie de ce composé.

L'étude cristallographique de K_2SnF_6, H_2O a été conduite par les techniques du monocristal.

L'étude de cristal tournant donne la valeur du paramètre $C = 13{,}00$ Å.

Les enregistrements en chambre de Weissenberg indiquent que ce composé cristallise dans le système orthorhombique, les groupes d'espaces compatibles avec les conditions d'extinction sont : $Fmmm$, $F222$ ou $Fmm2$.

Le nombre de motifs par maille, déterminé par une mesure de densité (pycnométrie à 20°C dans le benzène) est $Z = 16$.

Les paramètres déterminés à partir du monocristal puis affinés à partir des diffractogrammes de poudres enregistrée avec une précision de 1/100 de degré θ de Bragg, sont les suivants :

$$a = 17{,}664\ (5)\ \text{Å};$$

$$b = 11{,}687\ (5)\ \text{Å};$$

$$c = 13{,}758\ (6)\ \text{Å}.$$

K_2SnF_6, H_2O se déshydrate à l'air vers 30°C pour donner une nouvelle phase stable entre 80 et 190°C.

(1) $K_2SnF_6, H_2O \rightarrow K_2SnF_6 + H_2O, \quad p = 5{,}46\ \%;$

(2) $K_2SnF_6, H_2O \rightarrow K_2SnF_5OH + HF, \quad p = 6{,}08\ \%.$

Le bilan pondéral expérimental ($p = 5{,}35\ \%$) semble être en faveur de la réaction (1) ce qui est confirmé par l'action d'une atmosphère humide sur le produit; il se forme alors l'hydrate K_2SnF_6, H_2O.

Un essai de détermination des paramètres à partir du diagramme Debye-Scherrer permet de dire que la phase anhydre n'appartient à aucune des variétés structurales connues pour $M^I_2M^{IV}F_6$:

Type K_2GeF_6 (hexagonal $P\bar{3}m1$), K_2SiF_6 (cubique $Fm3m$), K_2MnF_6 (hexagonal $P6_3mc$) ou même K_2ZrF_6 (orthorhombique $CmCm$), quelque fois signalé.

Une étude plus poussée n'a pas pu être réalisée faute de monocristal.

II. Comportement thermique des composés $M^I_2SnF_6$ ou M^I = K, Rb, Cs, NH_4 ou Tl. — Afin de préciser le domaine de stabilité thermique des composés $M^I_2SnF_6$, de structure hexagonale $P\bar{3}m1$, nous avons effectué une étude par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle, uniquement dans le cas où M^I = Cs. Plusieurs essais ont été réalisés sous tension de vapeur d'eau variable et sous vide.

Le tableau I donne la température de début de décomposition de ces phases lors d'essais réalisés à l'air sous une tension de vapeur d'eau voisine de 7 mm de Hg.

Tableau I

Température de début de décomposition à l'air des hexafluorostannates $M^I_2SnF_6$

M^I	K	Rb	Cs	Tl	NH_4
t (°C)......	520	450	520	320	210

Aucun palier ne se manifeste entre le début de la décomposition et la formation du résidu final.

Ce dernier est uniquement constitué par SnO_2 : phase identifiée par diffraction des rayons X. Le bilan pondéral correspond bien à la réaction

$$M^I_2SnF_6 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 2\ M^IF + 4HF.$$

L'intervention de l'eau est mise en évidence par des essais effectués pour Cs_2SnF_6 sous tension de vapeur d'eau variable depuis P = O (sous courant d'azote sec), jusqu'à 7 et 15 mm de Hg.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Température de début de décomposition ou de sublimation de Cs_2SnF_6

P_0 de vapeur d'eau (mmHg)	0	7	15
t (°C)	530	520	470
Phase finale	Sublimation totale	SnO_2	SnO_2

Sous vide secondaire ($P=10^{-5}$ mm de Hg), Cs_2SnF_6 se sublime dès 270°C.

En atmosphère sèche ou sous vide, l'absence de résidu final montre donc qu'il s'agit d'un type de réaction différent de celui qui a lieu en présence d'eau.

Dans le premier cas, il y a sublimation de $M^I_2SnF_6$, dans le deuxième cas, il s'agit de la réaction d'hydrolyse

$$Cs_2SnF_6+2\,H_2O \quad \rightarrow \quad SnO_2+2\,CsF+4\,HF,$$

dont la température de démarrage est d'autant plus basse et la cinétique réactionnelle plus rapide que la tension de vapeur d'eau est plus élevée.

Ce processus peut se généraliser à l'ensemble des phases $M^I_2SnF_6$.

(*) Séance du 27 juin 1977.

(1) LARI-LAVASSANI, JOURDAN, AVINENS et COT, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 193.
(2) MARIGNAC, *Annales Mines*, 15, (5), 1859, p. 231,
(3) F. BRIGGS, *Z. Amorg. chem.*, 82, 1913, p. 441.
(4) F. FISCHER, *Z. Amorg. chem.*, 67, 1910, p. 302.
(5) VON H. KTIEGSMANN et G. KESSLER, *Z. Anorg. und Allgem. chem.*, 1962, p. 318.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Faculté des Sciences,
Université de Téhéran,
Téhéran, Iran.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèses à l'aide de l'isocyanate de chlorosulfonyle.* N-*chlorosulfonylcarbamates et aminosulfates d'aryle polyhalogénés.* Note (*) de **Mir Hedayatullah** et **Jean François Brault,** présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'isocyanate de chlorosulfonyle vers 100°, sur des phénols peu nucléophiles comme le pentachlorophénol, le pentabromophénol et le triiodo-2.4.6 phénol, fournit, tout d'abord, les N-chlorosulfonylcarbamates de polyhalogénophényle qui, par chauffage à 130°, conduisent ensuite, après perte d'acide chlorhydrique, réarrangement et hydrolyse, aux aminosulfates correspondants avec de bons rendements.

Chlorosulfonyl isocyanate reacts around 100°, *with phenols not very nucleophile such as pentachlorophenol, pentabromophenol and* 2,4,6-*triiodophenol to give, first, esters of* N-*chlorosulfonylcarbamic acid which, after heating at* 130°, *then lead, after dehydrohalogenation, reattangement and hydrolysis, to the corresponding aminosulfates with good yields.*

Durant ces dernières années, la chimie de l'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS) a fait l'objet d'intéressants travaux parmi lesquels on peut citer notamment ceux de Graf ([1]) et de Lohaus ([2]).

La particularité de cet isocyanate réside dans le fait que son groupement $-SO_2-$, fortement électroattracteur, exalte de façon très marquée son pouvoir nucléophile, si bien qu'il figure parmi les esters isocyaniques les plus réactifs. En outre, son caractère de molécule bifonctionnelle en fait un réactif de choix pour la synthèse de certains composés difficilement accessibles par d'autres voies.

Dans cette Note, nous rapportons les résultats relatifs à l'action du (ICS) sur des phénols peu nucléophiles comme le pentachlorophénol **1** *a*, le pentabromophénol **1** *b* et le triiodo-2.4.6 phénol **1** *c*.

Nous avons observé dans un premier temps, que l'action du (ICS) en léger excès sur ces phénols en solution dans le toluène à 100° pendant 1 heure, fournit avec de bons rendements, les N-chlorosulfonylcarbamates de polyhalogénophényle **2** *a*-**2** *c*.

$O{=}C{=}N{-}SO_2Cl$ (ICS) + Ar–OH **1***a* – **1***c*

↓ 100° 1 h

$Ar{-}O{-}C({=}O){-}NH{-}SO_2Cl$ **2***a* – **2***c*

↓ 130°/10 h, –HCl

$Ar{-}O{-}SO_2{-}N{=}C{=}O$ (A) $\xrightarrow[-CO_2]{+H_2O}$ $Ar{-}O{-}SO_2{-}NH_2$ **3***a* **3***c*

Ar = *a* : pentachlorophényle (Cl, Cl, Cl, Cl, Cl) ; *b* : pentabromophényle (Br, Br, Br, Br, Br) ; *c* : triiodo-2.4.6 phényle (I, I, I)

On note qu'un chauffage plus prolongé tend à diminuer les rendements par suite d'un début de transformation des composés **2** en isocyanates (A). Les composés **2** *a*-**2** *c*, par chauffage ultérieur pendant une dizaine d'heures dans le chlorobenzène à ébullition (130°),

perdent une molécule d'acide chlorhydrique en conduisant aux isocyanates d'aroxysulfonyle correspondants (A) que l'on n'isole pas à cause de leur grande sensibilité à l'hydrolyse mais qui sont détectés en suivant la réaction par spectrographie infrarouge.

Celle-ci permet en effet de repérer l'apparition de la bande caractéristique de la fonction N=C=O vers 2 250 cm^{-1} et la disparition progressive de la bande C=O des produits de départ **2** *a*-**2** *c*, située vers 1 750 cm^{-1}. Après avoir éliminé le solvant, les isocyanates (A) repris à l'eau, donnent naissance aux aminosulfates d'aryle **3** *a*-**3** *c* avec des rendements élevés.

TABLEAU

Composés	F (°C)	Rdt (%)	Formule brute	Spectre infrarouge (KBr) cm^{-1}		
				ν_{NH}	$\nu_{C=O}$	ν_{SO_2}
2 *a*	153 (toluène)	95	$C_7HCl_6NO_4S$	3 150	1 750	1 160 1 355
2 *b*	171 (tuluène)	98	$C_7HBr_5ClNO_4S$	3 100	1 740	1 160 1 320
2 *c*	150 (benzène)	63	$C_7H_3ClI_3NO_4S$	3 100	1 740	1 160 1 350
				ν_{NH_2}		ν_{SO_2}
3 *a*	214 Litt. : 215 (²)	73	$C_6H_2Cl_5NO_3S$	3 260, 3 300 3 360, 3 390		1 185 1 360
3 *b*	221 (toluène)	71	$C_6H_2Br_5NO_3S$	3 260, 3 295 3 360, 3 390		1 180 1 350
3 *c*	190 (AcOEt)	80	$C_6H_4I_3NO_3S$	3 260 3 350		1 180 1 360

Il faut signaler que cette méthode est d'autant plus intéressante qu'elle constitue jusque-là, l'unique mode d'accès aux aminosulfates d'aryle polyhalogénés. En effet, l'autre méthode de synthèse de ce type de composés que nous avons mise au point récemment (3) et qui consiste à réduire les azidosulfates correspondants

$$(Ar-O-SO_2N_3 \xrightarrow{[H]} Ar-O-SO_2-NH_2)$$

n'est pas applicable dans ce cas, les azidosulfates d'aryle polyhalogénés n'étant pas accessibles.

Les rendements et les caractéristiques physiques des composés synthétisés dans ce travail sont consignés dans le tableau.

Les analyses élémentaires (C, N, halogènes) ont fourni des résultats correspondant à ± 0,3 % de la valeur calculée pour les formules brutes citées.

(*) Séance du 13 juin 1977.

(¹) R. GRAF, *Angew. Chem.*, Int. ed., 7, 1968, p. 172 et les références citées dans cette mise au point.
(²) G. LOHAUS, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 2791.
R. LATTRELL et G. LOHAUS, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 2800.
(³) M. HEDAYATULLAH et A. GUY, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 2455.

Laboratoire de Chimie organique,
C.N.A.M.,
292, rue Saint-Martin,
75141 Paris Cedex 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de réactions de phosphines tertiaires sur des halogénures d'alkyle dans différents solvants.* Note (*) de **Francis Quéméneur, Bernard Bariou** et **Michel Kerfanto,** présentée par M. Henri Normant.

On a déterminé les vitesses de réaction de deux phosphines tertiaires sur trois halogénures d'alkyle dans dix solvants (apolaires, dipolaires protiques ou aprotiques) et on les a comparées avec les vitesses de réactions d'amines. La méthode des corrélations nous permet, d'une part, de conclure que les solvants réguliers exercent des effets analogues sur les réactions des phosphines et des amines tertiaires, et d'autre part, de mettre en évidence le comportement spécifique des alcools.

Kinetics reaction rate of two tertiary phosphines with three alkyl halides in ten solvents (non polar, dipolar protic or aprotic) are determinated and compared with kinetics reactions rate of amines. Making use of the correlation method, we can conclude that the effects of "regular solvents" are analogous with phosphines and amines reactions and we can observe the specific behaviour of the alcohols. It is verified that the previous correlation proposed to amines reactions with alkyl halides can be applied with a good accuracy to the observed reactions.

Depuis les premiers travaux de Menschutkin ([1]) sur la quaternarisation des amines tertiaires, les réactions d'amines sur les halogénures d'alkyle ont donné lieu à de nombreuses études d'effets de solvants. En particulier Drougard et Decroocq ([2]) ont proposé une échelle d'activité cinétique $\mathscr{S}$ des solvants basée sur l'action de la tripropylamine sur l'iodure de méthyle à 20°C :

$$\mathscr{S} = \log k_2 [(C_3H_7)_3 N + CH_3I].$$

Ils ont montré la validité de cette échelle pour établir une corrélation entre différentes réactions de quaternarisation d'amines tertiaires.

Bariou [([3]), ([4])] a établi, à partir de la réaction d'amines primaires, secondaires et tertiaires sur des halogénures d'alkyle dans différents solvants, la relation

$$\log k_2 = a\,B(s) + b\,A(s) + \alpha,$$

où a et A (s) dépendent de l'électrophile, b et B (s) du nucléophile; A (s) et B (s) dépendent aussi du solvant; α est un paramètre dépendant de la réaction considérée.

Nous nous sommes proposé de vérifier si cette corrélation est applicable aux réactions des phosphines tertiaires sur les mêmes composés halogénés et d'examiner la validité de l'échelle cinétique $\mathscr{S}$ pour ces différentes réactions.

Nous avons d'abord vérifié qu'au cours de la réaction $R_3P + R'X \rightarrow$ produits, on obtient bien le sel de phosphonium quaternaire $R_3R'P^+, X^-$, et nous nous sommes assurés que la loi de vitesse est de la forme

$$-\frac{d[R'X]}{dt} = k[R_3P].[R'X],$$

même pour un taux de transformation de R'X proche de 100 % ([5]).

Les constantes de vitesse ont été mesurées par dosage potentiométrique au nitrate d'argent de l'ion halogénure libéré, après extraction à l'éther des réactifs non transformés.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau I.

TABLEAU I

log (k_2 10^3) [k_2 (l.mole^{-1}.s^{-}); température, 25°C]

Solvants	Réactions (*) A	B	C	D	E
1. Nitrométhane	2,82	3,54	1,04	0,97	0,56
2. Diméthylformamide	2,86	3,20	1,10	0,77	0,31
3. Acétonitrile	2,76	3,24	0,75	0,67	0,32
4. Acétone	2,13	2,31	0,46	0,43	−0,26
5. Chlorobenzène	2,15	2,39	0,09	0,11	—
6. Dioxanne	1,54	1,75	0,23	−0,18	−0,82
7. Acétate d'éthyle	1,58	—	−0,14	−0,38	−0,91
8. Benzène	1,51	1,70	−0,36	−0,42	—
9. Méthanol	1,79	2,53	−0,16	0,54	0,12
10. Éthanol	1,27	2,12	−0,23	0,22	−0,28

(*) Réactions : A, tri *n*-butylphosphine-iodure de méthyle; B, tri *n*-butylphosphine-bromo acétate d'éthyle; C, triphénylphosphine-iodure de méthyle; D, triphénylsphosphine-bromo acétate d'éthyle; E, triphénylsphosphine-bromure de *p*-nitrobenzyle.

EXPLOITATION DES RÉSULTATS. — 1. *Corrélation avec l'échelle $\mathcal{S}$ de Drougard et Decroocq.* — Si nous portons $\log(k_2 . 10^3)$ en fonction de $\mathcal{S}$ nous obtenons avec les solvants aprotiques des points sensiblement alignés. Les équations des droites de corrélation sont de la forme

$$\log(k_2 . 10^3) = \log(k_2 . 10^3)_{\mathcal{S}=0} + \mathcal{R} . \mathcal{S} .,$$

où $\mathcal{R}$, pente des droites, représente la susceptibilité de la réaction à l'action des solvants.

Nous avons déterminé les pentes des meilleures droites possibles ainsi que les coefficients de corrélation de ces droites par la méthode des moindres carrés. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau II :

TABLEAU II

Réactions	A	B	C	D	E
$\mathcal{R}$	0,834	1,087	0,756	0,784	0,907
Coefficients de corrélation	0,973	0,975	0,963	0,995	0,996

Ces résultats montrent que les réactions entre phosphines tertiaires et halogénures d'alkyle présentent, à l'exception de la réaction entre la tributylphosphine et le bromoacétate d'éthyle, une susceptibilité aux effets de solvants moins grande que le couple de référence tripropylamine-iodure de méthyle.

Les corrélations obtenues sont très convenables. On peut en conclure que les solvants réguliers exercent des effets physiques analogues sur les réactions des phosphines tertiaires et des amines tertiaires sur les halogénures d'alkyle. Ces corrélations permettent par ailleurs de prévoir les vitesses des réactions de la tributylphosphine et de la triphénylphosphine sur quelques halogénures d'alkyle dans les solvants réguliers dont l'activité cinétique $\mathcal{S}$ est connue; ceci est particulièrement intéressant lorsque la réactivité des couples réactionnels dans certains solvants est trop forte ou trop faible pour être mesurée avec précision.

2. *Les solvants protiques.* — Les points correspondant aux solvants protiques se situent toujours au-dessus des droites obtenues à partir des solvants réguliers, mais l'écart varie avec la basicité de la phosphine et la nature de l'atome d'halogène du substrat. Ainsi cet écart est plus élevé pour la réaction C que pour la réaction A (même substrat, phosphines de pk_A respectifs 2,7 et 8,4) et il est nettement plus fort pour les réactions B, D et E (substrats bromés) que pour les réactions A et C (substrats iodés). Ce comportement différent des réactions dans les milieux protiques est généralement attribué à la solvatation spécifique du nucléophile et de la liaison C—X du substrat halogéné. La solvatation du nucléophile par liaison hydrogène, d'autant plus forte que le nucléophile est basique, inhibe la réaction, tandis que la solvatation de la liaison C—X au niveau de l'état de transition, d'autant plus importante que l'atome d'halogène est petit, accélère les réactions en favorisant la rupture de cette liaison ([6]).

3. *Application de la corrélation de Bariou et Kerfanto.* — Cette corrélation s'applique bien aux réactions de différentes amines sur les halogénures d'alkyle dans l'ensemble des solvants apolaires, dipolaires protiques et aprotiques. Nous cherchons à vérifier si elle permet également d'établir une corrélation entre les réactions de phosphines tertiaires avec les mêmes halogénures d'alkyle.

En gardant les paramètres a et A(s) établis précédemment [([4]), ([5])], en admettant $b=1$ pour les deux phosphines et en posant $\alpha=0$ pour tous les couples réactionnels où intervient CH_3I, nous avons calculé les paramètres B(s) et α qui minimisent pour chaque nucléophile l'écart ε moyen entre les valeurs expérimentales de $\log k_2$ et les valeurs calculées par la corrélation.

Ces nouveaux paramètres sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

A. *Paramètres* B (s)

	Solvant									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$(C_4H_9)_3P$	2,91	3,04	3,00	2,51	2,65	2,17	—	2,37	2,65	2,31
$(C_6H_5)_3P$	0,97	1,22	1,01	0,93	0,60	—	0,67	0,57	1,03	0,80

B. *Paramètres de réactions*

	A	B	C	D	E
α	0	−0,07	0	−0,20	−0,50

La précision moyenne sur $\log k_2$ définie par $\varepsilon_m=\sqrt{\varepsilon^2/45}$ est de 0,072 unités logarithmiques, soit une précision sur la valeur de k_2 de 18 %. Cette précision, bien que nettement moins bonne que pour les réactions avec les amines (7 %), peut être considérée comme acceptable.

Une étude similaire concernant l'action des sulfures sur les halogénures d'alkyle est actuellement en cours au laboratoire.

(*) Séance du 6 juin 1977.

([1]) N. MENSCHUTKIN, *Z. Phys.*, 1890, 6, p. 41.
([2]) Y. DROUGARD et D. DECROOCQ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2972.

([3]) B. BARIOU et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1134.
([4]) B. BARIOU, *Thèse*, Rennes, 1972.
([5]) F. QUEMENEUR, *Thèse*, Rennes (en préparation).
([6]) A. J. PARKER, *Chem. Rev.*, 1969, p. 1.

Laboratoire
de Chimie organique
et de l'Environnement A
de l'E.N.S.
de Chimie de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'influence des substituants sur la réactivité en solution du cation phényle.* Note (*) de **Hélène Eustathopoulos, Jean Rinaudo** et **Jane-Marie Bonnier,** présentée par M. Henri Normant.

L'étude de la réactivité des cations phényle para-substitués vis-à-vis du para-dichlorobenzène et du para-nitrotoluène montre le caractère électrophile des cations aryle. L'arylation cationique du para-nitrotoluène présente une inversion de réactivité des deux sommets pour les substituants para-chloro et para-nitro.

The reactivity of para-substituted phenyl cations towards para-dichlorobenzene and para-nitrotoluene is studied. The results show the electrophilic character of aryl cations. The cationic arylation of para-nitrotoluene shows an inversion of the reactivity of both positions for para-chloro and para-nitro substituents.

Poursuivant notre étude de la phénylation cationique des dérivés aromatiques [(1), (2)] nous avons déterminé la réactivité du cation phényle substitué en position para (I) vis-à-vis du para-dichlorobenzène (II) et du para-nitrotoluène (III).

avec X=H; Cl; NO_2.

X–C₆H₄⁺ (I) — Cl–C₆H₄–Cl (II) — Me–C₆H₄–NO_2 (III) (sommets 2, 3)

I II III

Nous avons mesuré d'une part les facteurs globaux de vitesse lors de l'arylation compétitive du para-dichlorobenzène et du benzène et d'autre part la répartition des isomères ainsi que les facteurs partiels de vitesse lors de la réaction avec le para-nitrotoluène.

Lorsque nous avons entrepris ce travail nous avons choisi le para-dichlorobenzène pour confirmer que le radical libre aryle n'intervenait pas dans la réaction étudiée; en effet nous savons qu'en phénylation radicalaire le para-dichlorobenzène est plus réactif que le benzène (${}^{C_6H_4Cl_2}_{C_6H_6}k = 2{,}42$) alors qu'en phénylation cationique elle est inférieure à l'unité (${}^{C_6H_4Cl_2}_{C_6H_6}k = 0{,}23$) par suite de la désactivation du noyau aromatique par les deux atomes de chlore (1).

Nous avons choisi le para-nitrotoluène dans le but d'obtenir des indications sur la nature électronique de l'espèce active à savoir cation ou biradical cationique [(3), (4), (5)]; notre hypothèse de départ était que le cation devait attaquer préférentiellement le sommet 2; par contre le biradical cation réagissant comme un radical électrophile attaquerait plutôt le sommet 3.

Les cations para-X-phényle sont obtenus par la décomposition thermique des fluoborates d'arène diazonium correspondants dans l'acétonitrile [(3), (6), (7)]. Notons qu'à notre connaissance la réactivité dans l'acétonitrile des cations phényle substitués n'a jamais été étudiée excepté la para-nitrophénylation de différents dérivés benzéniques monosubstitués (8).

1. PARA-X-PHÉNYLATION CATIONIQUE DU PARA-DICHLOROBENZÈNE EN COMPÉTITION AVEC LE BENZÈNE. — Les produits de cette réaction sont le dichloro-2.5 X-4′ biphényle et le X-4 biphényle.

Dans une solution de 0,4 mole de para-dichlorobenzène de 0,1 mole de benzène et de 50 ml d'acétonitrile portée à 60°C on ajoute 0,01 mole de fluoborate d'arène diazonium.

La solution est agitée à 60°C jusqu'à ce que la décomposition du sel de diazonium soit totale. Après lavage le mélange est concentré et analysé par CPV (colonnes SE 52 et QF 1). Dans le tableau I nous avons réuni les valeurs des facteurs globaux de vitesse ainsi que les facteurs partiels des sommets du para-dichlorobenzène.

TABLEAU I

Substituant	${}^{C_6H_4Cl_2}_{C_6H_6}k$	${}^{2}_{H}k$
H	0,23	0,35
Cl	0,19	0,28
NO_2	0,22	0,33

Tous les facteurs globaux de vitesse sont inférieurs à l'unité alors qu'en arylation radicalaire les valeurs sont respectivement 2,32; 1,61 et 1,36 ([9]). Cela souligne à notre avis la nature cationique de l'espèce active dans la solution. Nous notons également que la nature du substituant a peu d'influence sur la valeur mesurée.

Chaque sommet du para-dichlorobenzène est en moyenne trois fois moins réactif qu'un sommet du benzène.

2. PARA-X-PHÉNYLATION CATIONIQUE DU PARA-NITROTOLUÈNE. — Cette réaction conduit à la formation du méthyl-2 nitro-5 X-4′ biphényle et du méthyl-3 nitro-6 X-4′ biphényle.

Dans une solution de 0,1 mole de para-nitrotoluène et de 50 ml d'acétonitrile portée à 60°C on ajoute 0,005 mole de fluoborate d'arène diazonium. La suite du traitement est identique au précédent.

Pour les para-X-phénylations compétitives le para-dichlorobenzène (0,1 mole) est pris comme référence. Les facteurs globaux de vitesse relatifs au benzène sont calculés par la relation

$${}^{C_7H_7NO_2}_{C_6H_6}K = {}^{C_7H_7NO_2}_{C_6H_4Cl_2}K \cdot {}^{C_6H_4Cl_2}_{C_6H_6}K.$$

Les répartitions des isomères ainsi que les réactivités globales et partielles relatives au benzène sont consignées dans le tableau II :

TABLEAU II

Substituant	2 (%)	3 (%)	${}^{C_7H_7NO_2}_{C_6H_6}K$	${}^{2}_{H}k$	${}^{3}_{H}k$
H	77	23	0,21	0,48	0,15
Cl	34	66	0,16	0,16	0,32
NO_2	30	70	0,16	0,14	0,34

Les valeurs des facteurs globaux de vitesse sont inférieures à l'unité pour tous les substituants. Pour exclure l'intervention éventuelle de radicaux aryle dans la réaction nous avons mesuré les répartitions des isomères en présence de pièges à radicaux libres (I_2, C_6H_5I et O_2). Dans tous les cas nos résultats ne sont pas modifiés.

La répartition des isomères obtenus en phénylation cationique est voisine de celle obtenue lors de la nitration ([10]) et de la chloration catalytique ([11]) du para-nitrotoluène. L'attaque

se fait préférentiellement en position 2 le substituant nitro orientant en méta et le substituant méthyle en ortho.

Par contre pour les para-chlorophénylation et para-nitrophénylation nous observons une inversion des réactivités des sommets 2 et 3; en effet la position 3 est moins désactivée que la position 2. A notre avis deux interprétations sont envisageables; soit la nature biradicalaire du cation aryle intervient [(4), (5)] soit il y a une influence de la solvatation liée à l'augmentation de l'affinité électronique du cation (12). Actuellement nous poursuivons nos travaux pour essayer de nous prononcer sur chacune de ces hypothèses.

(*) Séance du 20 juin 1977.

(1) H. Eustathopoulos, J. Rinaudo et J. M. Bonnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2380.
(2) H. Eustathopoulos, J. Rinaudo et J. M. Bonnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2911.
(3) R. A. Abramovitch et F. F. Gadallah, *J. Chem. Soc.*, série B, 1968, p. 497.
(4) R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3350.
(5) H. Böttcher, H. G. O. Becker, V. L. Ivanov et M. G. Kusmin, *Chimia*, 27, 1973, p. 437.
(6) C. G. Swain, J. E. Sheats et K. G. Harbison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 783.
(7) R. G. Bergstrom, R. G. Landells, G. H. Wahl et H. Zollinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 3301.
(8) N. Kamigata, M. Kobayashi et H. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 1972, p. 2047.
(9) H. Eustathopoulos, J. Rinaudo et J. M. Bonnier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(10) G. A. Olah et H. C. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 549.
(11) J. H. Gorvin, *Chem. and Ind.*, 1951, p. 910.
(12) C. Decoret, J. Royer et O. Chalvet, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 973.

Laboratoire de Chimie générale,
Domaine universitaire
de Saint-Martin-d'Hères,
B.P. n° 53, Centre de Tri,
38041 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la relation d'Acree. Essai de réévaluation de ses fondements conceptuels.* Note (*) de **Pierre Cayzergues, Constantin Georgoulis** et **Georges Papanastasiou,** présentée par M. Marc Julia.

Discussion de la validité de la notion de « coefficient de dissociation » utilisée dans le formalisme cinétique des substitutions nucléophiles bimoléculaires lorsqu'un des réactifs intervient sous forme d'ions et de paires d'ions.

Introduction d'un nouveau concept, le « coefficient de répartition » et d'une nouvelle méthode autocohérente permettant le calcul des coefficients de vitesse k_i et k_p.

A reappraisal of the notion of the "dissociation coefficient" and its validity when used in rate equations for bimolecular nucleophilic substitutions in which one of the reactants is present in the form of ions and ion pairs.

Introduction of a new concept "the repartition coefficient" and of a new method for calculating the rate coefficients k_i and k_p from exclusively kinetic data.

Acree a émis au début du siècle l'hypothèse que « les acides, les bases et les sels pouvaient réagir sous leurs formes ionisées ou non ionisées » ([1]).

Cette hypothèse dualiste a permis de donner une explication satisfaisante de l' « effet de dilution » ([2]) qui se manifeste par une augmentation des coefficients de vitesse avec la dilution à température constante dans une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire, telle que la réaction d'un alcoolate alcalin, dans l'alcool correspondant, sur un halogénure organique.

En admettant que les formes ionisées et non ionisées de l'alcoolate réagissent concurremment avec des coefficients de vitesse propres k_i pour l'ion et k_m pour la molécule, on aboutit, en adoptant le formalisme classique aux relations

$$dx/dt = k_m(a-x)(b-x)(1-\alpha) + k_i(a-x)(b-x)\alpha \qquad (1)$$

et

$$k_g = k_m + (k_i - k_m)\alpha, \qquad (2)$$

où k_g est le coefficient de vitesse « global », expérimentalement mesuré et α le coefficient de dissociation de l'alcoolate généralement déterminé par conductimétrie.

Depuis l'introduction de la notion des paires d'ions, on considère volontiers dans la relation d'Acree (2) des entités non dissociées ou paires d'ions, au lieu des molécules (coefficient de vitesse k_p au lieu de k_m).

Toutefois, l'application de l'équation (2) conduit rarement à une parfaite linéarité de la représentation $k_g = f(\alpha)$ ([2]), d'où une détermination peu précise de k_i et k_p.

Les raisons les plus fréquemment invoquées tiennent aux différences des concentrations des solutions utilisées en conductivité et en cinétique, aux effets de force ionique et aux réactions parasites [([3]), ([4]), ([5])].

Mais si toutes ces considérations permettent d'éviter dans bon nombre de cas des erreurs grossières, elles ne constituent dans le cas général que des approximations plus ou moins satisfaisantes.

Nous pensons que cela est dû au fait que la signification et le domaine de validité des concepts intervenant dans la relation d'Acree, notamment celui du « coefficient de dissociation α » n'ont pas été correctement appréciés.

En effet, au départ, l'hypothèse dualiste envisageait deux formes réactives de l'électrolyte : l'ion et la molécule, la première conduisant le courant et la seconde ne le conduisant pas, ces

deux populations étant délimitées par le coefficient α, qui était précisément celui défini par conductimétrie.

Mais avec l'introduction de la notion des paires d'ions, il est vite apparu que la molécule et l'ion constituaient deux cas limites, la réalité étant une suite de situations passant des molécules polarisées, aux paires d'ions de contact aux paires d'ions séparées par 1, 2 ou *n* molécules de solvant pour aboutir aux ions « libres » solvatés.

Si l'on oppose à l'ensemble de ces entités un réactif antagoniste et on essaye d'appliquer aux mesures cinétiques la relation d'Acree, cela revient à départager l'ensemble précité en deux populations, chacune réagissant sur le réactif antagoniste avec un coefficient de vitesse propre, k_i ou k_p. *Toutefois, il n'y a* a priori *aucune raison que ces deux populations coïncident avec celles qui conduisent ou ne conduisent pas le courant.*

Cette éventualité a déjà été vaguement ressentie ([11]). Elle impliquerait que des paires d'ions plus ou moins proches de l'état d' « ions libres », bien que ne conduisant pas le courant, réagissent sur un substrat donné avec un coefficient de vitesse moyen très proche de k_i.

De ce fait, le coefficient α de la cinétique ne devrait pas nécessairement s'identifier au coefficient α de la conductivité ou à celui de la spectrométrie.

Si cela était vrai, la signification de α, dans tous les cas, ne serait autre que celle d'un opérateur numérique pouvant assurer une corrélation entre une grandeur expérimentale mesurée, telle que la vitesse d'une réaction chimique, le passage du courant ou l'absorption de la lumière et les contributions à cette grandeur des diverses entités formant le système étudié.

Pour revenir à la cinétique, il est clair que pour un électrolyte donné, à une concentration, température et milieu donnés, α devait, non seulement être différent de celui qu'on détermine dans les mêmes conditions par conductivité, mais aussi dépendre du réactif antagoniste que l'on oppose à cet électrolyte.

La vérification de cette hypothèse exige une méthode de détermination de α faisant appel exclusivement aux données cinétiques, ce qui implique la détermination de k_i et k_p dans un système autocohérent.

Nous avons mis au point une telle méthode concernant le cas général où $k_i \neq k_p \neq 0$.

En partant de la relation d'Acree (2) et de la loi d'action de masse appliquée à la dissociation ionique,

$$\text{(3)} \qquad K_d = \alpha^2 \frac{C\gamma_{\pm}^2}{1-\alpha},$$

on obtient la relation

$$\text{(4)} \qquad \frac{1}{k_g - k_p} = \frac{1}{k_i - k_p} + \frac{1}{K_d (k_i - k_p)^2} (k_g - k_p)\, C\gamma_{\pm}^2,$$

où k_g, k_i et k_p ont la signification habituelle, $\gamma_{\pm}$ étant le coefficient d'activité moyen des ions non associés ([12]), C la concentration en alcoolate et K_d la constante d'équilibre entre deux populations d'entités, définies comme celles qui réagissent avec les coefficients de vitesse k_i et k_p sur un substrat donné.

Le formalisme cinétique impliquant une corrélation linéaire, il s'agit, connaissant k_g par mesure directe, de déterminer, par itérations, les valeurs de k_i et k_p qui assurent à l'équation (4) la meilleure linéarité possible.

On peut ainsi obtenir facilement K_d et α. Ce dernier ne traduit plus le degré de dissociation de l'alcoolate au sens classique, mais la répartition des entités engendrées par sa dissociation en deux populations réagissant sur un substrat donné avec des vitesses moyennes k_i et k_p.

La méthode de calcul et la discussion de son domaine de validité feront l'objet d'un autre article. Disons seulement que sa mise en œuvre implique la connaissance à côté de la valeur de k_g mesurée à plusieurs concentrations, d'une valeur *approximative* de k_i, celle-ci pouvant être obtenue par extrapolation de $k_g = f(C)$ pour $C \to 0$ ou par une expérience cinétique indépendante en présence d'un cryptant. On peut, à la rigueur, utiliser une valeur de k_i déterminée par la relation d'Acree sous sa forme classique, contenant les données de la conductimétrie.

Nous avons appliqué cette méthode aux données figurant dans l'étude classique de A. Brandström ([6]), et nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau.

TABLEAU

I. *Éthylate de lithium* (T = 25°C)

$k_i . 10^3$		$k_p . 10^3$		$K_d . 10^3$		
cond.	ciné.	cond.	ciné. (*)	cond. (**)	ciné.	$\alpha_{ciné.} - \alpha_{cond.}$
			Réactif antagoniste CH_3I			
130	128,0 ± 1,2	34,0	30,8	6,6 ± 0,1	7,8 ± 0,1	+
			Réactif antagoniste C_2H_5I			
11,6	10,6 ± 0,5	2,7	2,15	6,6 ± 0,1	10,6 ± 0,8	+
			Réactif antagoniste C_2H_5Br			
5,5	5,37 ± 0,11	1,35	1,27	6,6 ± 0,1	7,5 ± 0,3	+

II. *Éthylate de sodium* (T = 25°C)

$k_i . 10^3$		$k_p . 10^3$		$K_d . 10^3$		
cond.	ciné.	cond.	ciné (*)	cond. (**)	ciné.	$\alpha_{ciné.} - \alpha_{cond.}$
			Réactif antagoniste CH_3I			
125	121,2 ± 0,9	53,0	54,9	15,3 ± 0,5	15,3 ± 0,3	+
			Réactif antagoniste C_2H_5I			
11,9	11,1 ± 0,1	3,3	3,65	15,3 ± 0,5	16,4 ± 0,3	+
			Réactif antagoniste C_2H_5Br			
5,4	4,84 ± 0,04	2,15	1,88	15,3 ± 0,5	32,9 ± 0,4	+

(*) L'erreur commise sur la détermination de k_p est égale au pas choisi pour les itérations successives. Dans ce tableau, les valeurs de k_p déterminées par la méthode cinétique sont données avec une approximation du millième, donc, bien supérieure à la précision des autres mesures.

(**) Ces valeurs ont été calculées d'après les données de Brandström relatives aux mêmes concentrations que celles utilisées pour les expériences cinétiques (0,5-0,03 $mol.l^{-1}$); en solution beaucoup plus diluées, on trouve des valeurs différentes [([6]), ([7]), ([10])].

La comparaison de ces valeurs permet de formuler les remarques suivantes :

1° les « constantes de dissociation » K_d, des deux alcoolates étudiés prennent, dans tous les cas examinés, des valeurs plus grandes lorsqu'elles sont déterminées par la méthode

cinétique que lorsqu'elles sont calculées à partir des mesures conductimétriques.

Cela signifie que des entités qui ne sont pas des « ions libres » du point de vue de la conductivité se comportent comme tels dans l'acte chimique ($\alpha_{\text{ciné}} - \alpha_{\text{cond}} > 0$);

2° la « constante de dissociation » K_d *d'un alcoolate donné* déterminée par la méthode cinétique n'est pas, à température constante, toujours la même; *elle peut varier en fonction du réactif antagoniste que l'on oppose à l'alcoolate;*

3° les valeurs de k_i, déterminées par la méthode cinétique, pour deux alcoolates, ne différant que par le cation alcalin et opposés au même réactif antagoniste, ne sont pas nécessairement les mêmes puisqu'ils correspondent à une population d'entités comprenant des ions libres *et* une certaine catégorie de paires d'ions;

4° ces calculs ont été conduits sur des mesures cinétiques et conductimétriques figurant dans la littérature, pour lesquelles la précision n'est pas toujours indiquée. Toutefois, ils gardent entièrement leur valeur de comparaison. De plus, il est probable qu'un choix judicieux des substrats halogénés pourrait conduire à des écarts encore plus grands.

L'extension de cette étude est en cours au laboratoire.

(*) Séance du 27 juin 1977.

(1) S. F. ACREE et coll., *Amer. Chem. J.*, 38, 1907, p. 258; 48, 1912, p. 352; *Trans. Faraday Soc.*, 15, 1919, p. 18.

(2) MOELWYN-HUGHES, *Chemical Statics and Kinetics of Solutions*, Academic Press, Londres et New York, 1971, p. 228.

(3) F. GUIBE et G. BRAM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3-4, 1975, p. 933 et références citées.

(4) S. F. ACRÉE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 1902.

(5) P. BERONIUS et L. PATAKI, *Acta Chim. Scand.*, 25, 1971, p. 3705.

(6) A. BRANDSTROM, *Ark. Kemi*, 11, 1957, p. 567.

(7) J. BARTHEL, J.-C. JUSTICE et R. WACHTER, *Z. physik. Chem. Neue Folge*, 84, 1973, p. 100.

(8) R. L. KAY, D. F. EVANS et M. A. MATESICH, *Solute-Solvent Interactions*, Marcel Dekker Inc., New York, II, 1976, p. 126.

(9) J. C. JUSTICE, *Electrochim. Acta*, (London), 16, 1971, p. 701.

(10) J. BARTHEL, *Angew. Chem. Int.*, 7, 1968, p. 26.

(11) N. N. LICHTIN et K. NARAYARA RAO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2424.

(12) Le calcul du coefficient d'activité est effectué à l'aide de la relation classique

$$\log \gamma_{\pm} = -A \frac{Z_1 Z_2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}},$$

où la distance d'approche minimale *a* des ions libres a été prise égale à la distance critique de Bjerrum [(7), (8), (9)].

Centre national de la Recherche scientifique
Laboratoire de Cinétique
et
Mécanismes de réactions organiques,
E.R. 84
associée à l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 54-55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE BIOLOGIQUE. – *O-méthyl-triphiophylline et O-méthyl-déhydro-*1.2 *triphiophylline, nouveaux alcaloïdes du* Triphiophyllum peltatum (*Dionchophyllacées*). Note (*)

de **Marie Lavault, Maurice Tehi Kouhon** et **Jean Bruneton,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'O-méthyl-triphiophylline et l'O-méthyl-déhydro-1.2 triphiophylline sont des alcaloïdes nouveaux isolés des tiges du *Triphiophyllum peltatum* (Hutch. et Dalz.) Airy Shaw. Leurs structures ont été déterminées par des méthodes physiques et par corrélations chimiques. Il s'agit de deux nouveaux représentants de la série naphtalène diméthyl-1.3 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine.

O-methyl triphiophylline and O-methyl dehydro-1,2 triphiophylline are two new alkaloids isolated from the stems of T. peltatum *(Hutch. and Dalz) Airy Shaw. Their structures have been proved by physical methods and chemical correlation. They are two new examples of the naphtalene dimethyl-1,3 tetrahydroisoquinoline group.*

Dans un précédent mémoire ([1]) un nouvel alcaloïde de type naphtalène diméthyl-1.3 tétrahydro isoquinoléine a été décrit : la triphiophylline **1**, isolée des tiges d'une liane des forêts primitives de la Côte-d'Ivoire ([2]) : *le Triphiophyllum.peltatum* (Hutch. et Dalz.) Airy Shaw (Dionchophyllacées). Du fait de la très faible distribution de ce type structural chez les végétaux, il nous a semblé intéressant d'étudier les constituants mineurs de cette espèce. L'isolement et la structure de ces nouveaux produits font l'objet de la présente Note.

Les alcaloïdes totaux, obtenus par le procédé habituel, représentent environ 0,30 % du poids des tiges. La séparation des différents constituants est effectuée par chromatographies sur colonne d'alumine et de silice et par chromatographie préparative sur gel de silice.

L'O-méthyl-triphiophylline **2** $[\alpha]_D = -30°$ ($CHCl_3$, C = 1,2) répond à la formule brute $C_{25}H_{29}O_3N$, M^+ 391. Son spectre ultraviolet [EtOH, λ_{nm} (log ε) : 231 (4,82), 310 (4,13), 322 (4,08) et 330 (4,0)] est caractéristique du chromophore méthyl-3 diméthoxy-1.8 naphtalène ([3]). Dans le spectre infrarouge (KBr) on note la présence d'une bande à 3 400 cm^{-1} attribuable à une fonction amine secondaire, l'existence de cette dernière étant confirmée par l'obtention (C_5H_5N, $(CH_3CO)_2O$) du dérivé N-acétylé **3** : singulet de trois protons à $2,18 . 10^{-6}$ en RMN. L'absence de bande due à un hydroxyle phénolique et le décalage de 14 u. m. a. du pic moléculaire à *m/e* 391 par rapport à celui de **1** semblent indiquer que **2** est un éther méthylique de **1** ou de l'un des nombreux isomères de position possibles pour **1**.

L'examen du spectre de RMN ^1H à 60 Mc, comparativement à celui de la triphiophylline **1** et de l'ancistrine **5** ([4]) conduit à postuler pour l'O-méthyl triphiophylline la structure **2**. En effet ce spectre ($CDCl_3$, TMS = 0) montre deux doublets de trois protons centrés à $1,53 . 10^{-6}$, J = 7 Hz et $1,30. 10^{-6}$, J = 6,5 Hz attribués aux groupements $-CH-CH_3$ en 1 et 3; trois singulets de trois protons à 2,23, 4,0 et $4,03 . 10^{-6}$ dus respectivement au méthyle en 2′ et aux méthoxyles en 4′ et 5′; un système complexe de six protons aromatiques. On remarque que la position du signal du groupe $CH-CH_3$ à $1,30 . 10^{-6}$ est compatible avec une liaison entre les noyaux naphtalène et tétrahydroisoquinoléine impliquant les carbones C 1′ et C 7, on sait en effet que dans ce cas le méthyle en 3 n'est pas blindé par le noyau naphtalène ([1]) alors qu'il l'est fortement dans le cas d'une liaison C 1′ – C 5 du type ancistrocladine ([7]). Une différence significative entre les spectres RMN de **1** et **2** consiste en l'apparition, sur le spectre de **2**, d'un signal de trois protons à $3,16 . 10^{-6}$ attribué à un groupe méthoxyle supplémentaire. Il est intéressant de noter la position à champ

fort de ce signal, ce blindage très marqué du méthoxyle étant dû à l'influence qu'exerce le noyau naphtalène sur celui-ci lorsqu'il est porté par le carbone voisin de celui impliqué dans la jonction des noyaux naphtalène et tétrahydroisoquinoléine : méthoxyle en 8 pour une liaison C1'—C7 : **2** : $3{,}16.10^{-6}$, ancistrine **5** : $3{,}07.10^{-6}$, ancistrocladisine **7** : $3{,}10.10^{-6}$ (5); si le méthoxyle était en 6, pour une même liaison C 1' — C 7, le blindage serait moins marqué; ancistine **6** : $3{,}63.10^{-6}$ (4), ancistrocladisine **7** : $3{,}58.10^{-6}$. Le spectre de RMN est donc en parfait accord avec la structure [méthyl-2' diméthoxy-4'.5' naphtyl]-7 diméthyl-1.3 tétrahydro-1.2.3.4 méthoxy-8 isoquinoléine **2**.

1 $R_1 = R_2 = R_3 = H$;
2 $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$;
3 $R_1 = CH_3$, $R_2 = COCH_3$, $R_3 = H$;
4 $R_1 = H$, $R_2 = COCH_3$, $R_3 = H$;
5 $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = OH$;
6 $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = OCH_3$;

7 $R_1 = R_2 = OCH_3$;
8 $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$.

Cette hypothèse est confirmée par la corrélation suivante :

1° obtention de la N-acétyl triphiophylline **4** [$CHCl_3$, $(CH_3CO)_2O$] : F 235°; $[\alpha]_D = +65°$ ($CHCl_3$, C = 1,06), $C_{26}H_{29}O_4N$, M^+ 419; ultraviolet : 232 (4,74), 308 (4,02), 322 (3,93) et 336 (3,83);

2° méthylation de **4** [$SO_4(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CO$] : l'O-méthyl N-acétyl triphiophylline **3** obtenue est en tous points identique au produit d'acétylation de l'O-méthyl-triphiophylline naturelle. F 177°, $[\alpha]_D = +87°$ ($CHCl_3$, C = 1,22), $C_{27}H_{31}O_4N$, M^+ 433; ultraviolet : 231 (4,67), 308 (4,01), 322 (3,93) et 336 (3,84).

L'O-méthyl déhydro-1,2 triphiophylline **8** est également un alcaloïde nouveau; amorphe, $[\alpha]_D = 0$, $C_{25}H_{27}O_3N$, M^+ 389, il a un spectre ultraviolet voisin du précédent 232 (4,74), 305 (4,1), 319 (4,0) et 334 (3,90). Son spectre de RMN, s'il présente toujours les quatre singulets de trois protons à 2,21, 3,20, 3,98 et 4,01 . 10^{-6} du méthyle en 2' et des méthoxyles en 4', 5' et 8, ne présente plus qu'un seul doublet dans la partie champ fort : 1,45 . 10^{-6} (J = 6,5 Hz), l'autre doublet étant remplacé par un signal de trois protons à 2,5 . 10^{-6} dû à un méthyle de type $CH_3-\overset{|}{C}=N-$.

Ceci joint au fait que l'O-méthyl-dehydro-1 . 2 triphiophylline n'est pas acétylable, indique que l'azote est engagé dans une fonction énamine. La réalité de cette hypothèse est vérifiée par la réduction ($NaBH_4$, CH_3OH) de **8** qui conduit à l'O-méthyl triphiophylline **2**; la même réduction ($NaBD_4$, CH_3OH) permet en outre une attribution non ambiguë des signaux des méthyles en 1 et 3.

Les deux composés décrits sont des alcaloïdes originaux appartenant au groupe restreint des naphtalènes tétrahydroisoquinoléines isolés à ce jour des seules Ancistrocladacées ([6]).

(*) Séance du 27 juin 1977.

([1]) J. Bruneton, A. Bouquet, A. Fournet et A. Cavé, *Phytochemistry*, 15, 1976, p. 817.

([2]) Le Dr A. Bouquet, centre O.R.S.T.O.M. de Brazzaville, Congo et le Pr L. A. Djakouré, Faculté des Sciences d'Abidjan, Côte-d'Ivoire, nous ont fourni du matériel végétal.

([3]) G. S. Sidhu, A. V. B. Sankaram et S. Mahmood Ali, *Indian J. Chem.*, 6, 1968, p. 681.

([4]) J.-P. Foucher, J.-L. Pousset et A. Cavé, *Phytochemistry*, 14, 1975, p. 2699.

([5]) T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy et H. K. Desai, *Indian J. Chem.*, 10, 1972, p. 1117.

([6]) N. J. McCorkindale, *Phenethylamines and the Isoquinoline Alkaloids*, in *The Alkaloids*, Chemical Society, Londres, 6, 1976, p. 117.

([7]) T. R. Govindachari et P. C. Parthasarathy, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 1013.

Matières premières
et
Médicaments d'origine naturelle,
Centre d'Étude
des Plantes médicinales,
16, *boulevard Daviers,*
49000 *Angers.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

PHOTOCATALYSE. — *Mise en évidence et mécanisme de l'échange isotopique de l'oxygène catalysé par* SnO_2, ZnO *et* ZrO_2, *à* 320 K, *sous rayonnement ultraviolet.* Note (*) de **Henri Courbon** et **Pierre Pichat,** présentée par M. Paul Laffitte.

SnO_2, ZnO et ZrO_2, lorsqu'ils sont soumis à une irradiation ultraviolette au voisinage de la température ambiante, catalysent l'échange isotopique de l'oxygène exclusivement selon le mécanisme qui met en jeu un seul atome d'oxygène superficiel à la fois pour chaque molécule d'oxygène gazeux échangée, et l'ordre des activités par unité de surface est le même que pour l'oxydation photocatalytique de l'isobutane.

Ultraviolet irradiated SnO_2, ZnO *and* ZrO_2 *catalyse, at near-room temperature, oxygen isotopic exchange only* via *a mechanism involving one oxygen surface atom at a time for each gaseous oxygen molecule exchanged, and the order of the activities per surface unit is the same as for the photocatalytic oxidation of isobutane.*

Dans un article précédent (1), il a été établi que l'échange isotopique de l'oxygène au contact du bioxyde de titane (anatase) soumis à une irradiation ultraviolette à température ambiante, se produit exclusivement selon le mécanisme — généralement appelé R′ (2) — qui met en jeu un seul atome d'oxygène superficiel à la fois pour chaque molécule d'oxygène gazeux échangée, et qui s'écrit globalement :

$$^{18}O_{2_g} + {}^{16}O_s \rightarrow {}^{16}O\,{}^{18}O_g + {}^{18}O_s;$$

O_s étant un atome d'oxygène adsorbé ou réticulaire. En outre, il a été montré que la même espèce oxygène superficielle dissociée intervient aussi pour l'oxydation de l'isobutane en acétone dans les mêmes conditions (1). Il nous a donc paru intéressant, dans le présent travail, de rechercher si cette remarquable sélectivité de l'activation par les photons — le plus souvent, plusieurs mécanismes coexistent dans le cas de l'échange isotopique thermiquement activé — se retrouve pour d'autres oxydes photo-actifs tels que SnO_2, ZnO, ZrO_2; à titre de comparaison, V_2O_5, qui n'est pas photo-actif, a également été examiné.

Le dispositif expérimental et la méthode de mesure sont ceux précédemment décrits (1). Toutefois, à cause de la moindre activité photocatalytique des solides étudiés par rapport aux échantillons d'anatase (1), une lampe à vapeur de mercure plus puissante (Philips SP 500 W) a été utilisée de façon qu'ils reçoivent, compte tenu de l'interposition d'une cuve à eau et d'un filtre transparent de 300 à 400 nm seulement, une puissance de 35 $mW.cm^{-2}$ environ. Au cours des expériences d'échange la température des catalyseurs est approximativement 320 K. Les aires spécifiques sont les suivantes ($m^2.g^{-1}$) : 120 (SnO_2), 3,0 (ZnO), 37 (ZrO_2), 35 (V_2O_5).

Il a été vérifié qu'au voisinage de 320 K l'échange isotopique de l'oxygène n'a pas lieu en l'absence d'irradiation ultraviolette ou de l'une des trois masses de contact photo-actives (SnO_2, ZnO, ZrO_2). De plus, le recours à une série de filtres optiques a permis de montrer que l'échange nécessite l'emploi de photons d'énergie au moins égale à la largeur de bande interdite des semi-conducteurs employés, largeur que nous avons évaluée à partir des spectres ultraviolets relevés au laboratoire. Enfin, dans tous les cas, la photo-adsorption d'oxygène peut être négligée devant l'échange isotopique et ne fausse donc pas la mesure des concentrations des diverses espèces isotopiques.

Les échantillons ont tous subi le même prétraitement : mise sous vide à 295 K, 15 h de chauffage à 723 K (673 K pour SnO_2) sous 100 Torr d'oxygène, dégazage à 423 K pendant 2 h. Pour étudier l'échange isotopique, 3.10^{-2} Torr d'oxygène $^{18}O_2$ sont introduits au contact de ces solides en l'absence d'irradiation ultraviolette. L'irradiation provoque immédiatement l'échange isotopique. La figure 1 montre les variations des concentrations des diverses espèces isotopiques d'oxygène en fonction du temps d'irradiation dans le cas de SnO_2. La croissance initiale de la teneur en molécules $^{16}O\,^{18}O$, puis le passage par un maximum pour des temps d'irradiation plus longs, indiquant, *a priori*, la prépondérance du mécanisme d'échange R'. Pour ZnO et ZrO_2 les variations sont similaires, mais la vitesse de l'échange diffère.

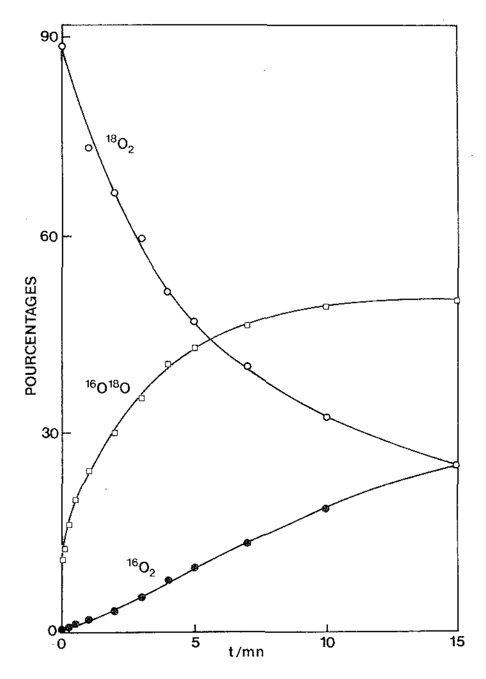


Fig. 1. — Variations de la composition isotopique de l'oxygène gazeux en fonction du temps d'irradiation par ultraviolet du catalyseur SnO_2.

Dans le cas du mécanisme d'échange R', le rapport C_{34}/C_{36} des concentrations en $^{16}O\,^{18}O$ et en $^{18}O_2$ est donné par l'équation (³) :

$$C_{34}/C_{36}=(C_{34}^{\circ}/C_{36}^{\circ}+2)\,.\,C_{36}^{\circ\,1/2}\,.\,C_{36}^{-1/2}-2,$$

C_{34}° et C_{36}° étant les valeurs de C_{34} et C_{36} avant irradiation. Il est donc représenté par la droite d'ordonnée à l'origine -2 de la figure 2. Les points expérimentaux tirés de la figure 1, relative à SnO_2, se placent exactement sur cette droite. Il en est de même dans les cas de ZnO et ZrO_2. L'échange isotopique de l'oxygène au contact de ces trois catalyseurs activés, au voisinage de 320 K, par des photons d'énergie appropriée se produit donc exclusivement selon le mécanisme d'hétéro-échange R' qui fait intervenir une espèce oxygène superficielle dissociée.

Dans les mêmes conditions, aucun échange n'est décelé lorsque le catalyseur est V_2O_5. En outre, nous avons observé qu'à l'inverse des trois autres oxydes et de l'anatase, ce solide ne donne lieu à aucune photo-adsorption et que sa photoconductivité électrique au voisinage de 320 K n'est pas affectée par l'oxygène. Cela prouve que sa surface, contrairement à celle de TiO_2 [4], est exempte d'espèces oxygène adsorbées chargées négativement, comme O^- et O_2^-, qui soient en équilibre avec l'oxygène gazeux. Nous avons vérifié que V_2O_5 est, en revanche, actif pour l'échange à 723 K, sans irradiation ultraviolette, conformément aux travaux antérieurs [[2] et [3]]. L'échange se fait alors principalement selon le mécanisme R'' [2] qui met en jeu deux atomes d'oxygène superficiels à la fois pour chaque molécule d'oxygène gazeux échangée, et pour lequel, par conséquent, le rapport C_{34}/C_{36} demeure constant (*fig.* 2).

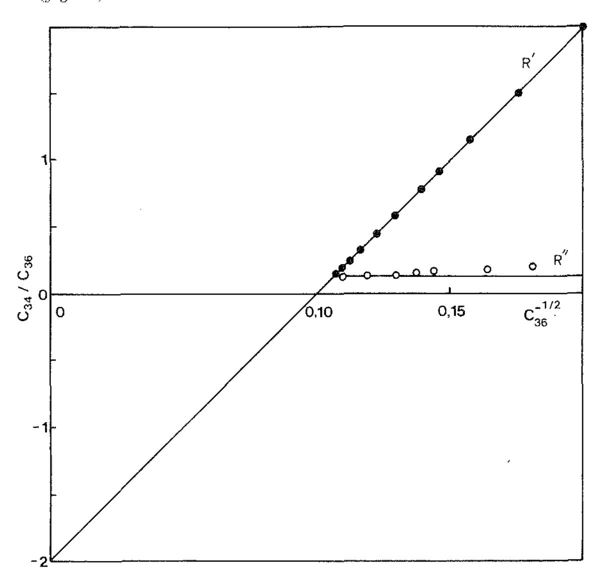


Fig. 2. — Rapport des concentrations en $^{16}O^{18}O$ et en $^{18}O_2$ selon le mécanisme d'échange : R' (échange avec un atome d'oxygène superficiel) ou R'' (échange avec deux atomes à la fois); valeurs expérimentales pour l'échange catalysé : D par SnO_2 irradié, à 320 K; W par V_2O_5 non irradié, à 723 K.

Il est intéressant de noter que l'ordre des activités photocatalytiques par unité de surface pour l'échange isotopique est le même que celui, relevé précédemment [5], pour l'oxydation photocatalytique de l'isobutane

$$TiO_2 > ZnO > ZrO_2 > SnO_2 > V_2O_5 = O..$$

Cet ordre n'est valable que pour les échantillons étudiés, car les activités peuvent varier beaucoup, pour un même oxyde, selon la texture de l'échantillon [1]. De plus, il correspond aux mêmes conditions d'illumination ultraviolette, c'est-à-dire que tous ces semi-conducteurs ne sont pas irradiés par la gamme d'énergie la mieux située par rapport à leur largeur de bande interdite. Néanmoins, il est important de souligner la corrélation entre les activités pour l'échange isotopique et pour l'oxydation, ce qui tend à montrer que les mécanismes de ces réactions possèdent une étape commune.

En conclusion, ce travail montre, pour une série d'oxydes semi-conducteurs photo-actifs, qu'une irradiation ultraviolette d'énergie au moins égale à leur largeur de bande interdite abaisse très nettement la température de l'hétéro-échange isotopique de l'oxygène. En outre, cet échange se produit alors sélectivement selon le même mécanisme. Enfin, le parallélisme entre les activités photocatalytiques de TiO_2 (¹), SnO_2, ZnO et ZrO_2 pour l'échange et l'oxydation de l'isobutane dans les mêmes conditions, ainsi que l'absence d'activité de V_2O_5, contribuent à la compréhension du rôle des espèces oxygène superficielles.

M. P. Vergnon a fourni des échantillons de ZrO_2 et V_2O_5.

(*) Séance du 11 juillet 1977.

(¹) H. Courbon, M. Formenti et P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, 81, 1977, p. 550.
(²) J. Novakova, *Catal. Rev.*, 4, 1970, p. 77.
(³) G. K. Boreskov, *Adv. Catal.*, 15, 1964, p. 285.
(⁴) J. M. Herrmann, J. Disdier et P. Pichat, *3rd Int. Conf. Solid Surfaces*, Vienne, Autriche, septembre 1977.
(⁵) M. Formenti, *Thèse*, Lyon, 1974.

Institut de Recherches
sur la Catalyse,
C.N.R.S.,
79, boulevard du 11-Novembre-1918,
69626 Villeurbanne Cedex.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Caractérisation des dérivés* N(S) *alkylés en série diazinique*-1.3. Note (*) de **Gilbert Mille, Jeanine Neumann, Georges Assef** et **Jacky Kister**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres de vibration des dérivés N(S) alkylés en série diazinique-1.3 ont été examinés, et certaines bandes d'absorption, notamment celles dues à des vibrations des liaisons carbone-azote ou carbone-soufre, peuvent être retenues pour caractériser les composés et préciser leur structure électronique.

Infrared spectra of alkyl 1,3 diazinic compounds have been analysed. Some absorptions, particularly those assigned to vibrations involving carbon-nitrogen and carbon-sulfur linkages, can be chosen to characterize compounds and specify their electronic structure.

En vue de l'étude du réarrangement SR ⇄ NR ([2]) en série diazinique-1.3 [([3]), ([4])] nous avons été amenés à synthétiser et à définir certaines caractéristiques spectrales ([1]) :

— des alkyl-1 méthylthio-2 Δ_2 tétrahydropyrimidines [**3**] (SR);

— des alkyl-1 méthyl-3 hexahydropyrimidinethiones-2 [**1** *b*] (NR);

— des intermédiaires de synthèse (**1** *a*, **2** *a*, **2** *b*) ayant permis d'aboutir aux dérivés [**3**] et [**1** *b*] selon le schéma :

NHR, NH_2 —(CS_2 ; Et OH/H_2O)→ [1a] —(ICH_3 ; Acétone)→ [2a] —(NaOH ; CH_3Cl ; reflux)→ [3] (SR) —(ICH_3)→ [2b] → [1b] (NR) ; [3] —(Δ)→ [1b]

($R = H, CH_3, C_2H_5, i\,C_3H_7$)

— composés [**3**] : l'absorption vers 1 605 cm^{-1} qui est la plus intense du spectre infrarouge de chacun des composés doit être attribuée à la vibration de valence $\nu C{=}N$ [([5]), ([6])]. La fréquence de cette vibration est indépendante des substituants fixés sur l'atome d'azote en position 1 (tableau). L'harmonique de ce mouvement donne lieu à un maximum faible vers 3 200 cm^{-1}, (sauf si $R{=}H$ car il est alors masqué par l'absorption νNH).

Un groupement thiométhyle se caractérise par la présence d'une bande vers 1 320 cm^{-1} due à l'oscillation de déformation symétrique du méthyle $\delta_s(CH_3-S)$ ([7]). Dans les spectres infrarouges de cette série de composés, il existe effectivement des absorptions vers cette fréquence, mais elles sont retrouvées dans les spectres des composés [**1** *a*] et [**1** *b*]. On ne peut

donc, du fait de la superposition de plusieurs sommets, retenir cette région pour caractériser le groupement thioéther. Trois bandes dont deux vers 970 cm^{-1}, d'intensités moyennes, et une vers 720 cm^{-1}, assez faible, résultent du groupement thioéther. Les deux premières peuvent être rattachées aux modes de balancement ($r\,CH_3$) ([7]), et la dernière à la vibration de valence de la liaison C—S ([7]). Le mode νC—S donne une bande très forte en Raman.

TABLEAU

Attributions	Composés	R : H	R : CH_3	R : C_2H_5	R : $i\,C_3H_7$
νNH	1 *a*	3 170 FF 3 095 F	3 225 F	3 222 F	3 210 F
	2 *a*	3 265 F 3 155 F	3 220 F	3 229 F	3 177 F
	3	3 160 F	–	–	–
δNH	1 *a*	1 555 FF	1 526 m	1 520 F	1 509 F
	2 *a*	1 563 F	1 519 F	1 520 F	1 518 m
	3	1 520 m	–	–	–
γNH	1 *a*	765 l 636 l	695 l	705 l	732 l
	2 *a*	685 l 600 l	575 l	600 l	598 l
	3	622 l	–	–	–
νC $\overset{\cdots}{-}$ N	1 *a*	1 555 F	1 550 F	1 538 F	1 529 F
	1 *b*	1 550 F	1 525 F	1 517 F	1 515 F
νC=$\overset{+}{N}$	2 *a*	1 620 FF	1 611 FF	1 606 FF	1 592 FF
	2 *b*	1 611 FF	1 606 FF	1 599 FF	1 586 FF
νC=N	3	1 605 F	1 605 FF	1 605 FF	1 605 FF
νC=S	1 *a*	1 205 F	1 072 m	1 106 m	1 155 f
	1 *b*	1 072 m	1 348 F	1 358 F	1 333 m
νC—S	2 *a*	717 f	714 f	717 f	706 ff
	2 *b*	714 f	699 ff	695 f	697 f
	3	723 ff	728 f	726 f	728 f
$r\,(CH_3-S)$	2 *a*	1 001 m 963 m	1 000 m 963 f	998 f ~965 e	1 002 f 962 f
	2 *b*	1 000 m 963 f	990 m ~956 e	989 f 963 f	985 f ~978 e
	3	978 m 963 m	969 m 943 f	968 m 954 m	966 m ~950 f

FF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; ff, très faible; l, large; e, épaulement.

Dans le spectre infrarouge du dérivé correspondant à R=H, trois absorptions supplémentaires sont observées : l'une vers 3 170 cm^{-1} (νNH) l'autre à 1 520 cm^{-1} (δNH) et la dernière forte et assez large à 758 cm^{-1} (γNH);

— composés [**1** *a*] et [**1** *b*] : la comparaison des spectres infrarouges des composés [**1** *b*] avec ceux de leurs homologues non méthylés [**1** *a*] permet d'attribuer sans ambiguïté, les absorptions vers 3 200, 1 520 et 730 cm^{-1} aux vibrations de la liaison NH (tableau). Les spectres infrarouges de ces composés montrent toujours une bande intense vers 1 530 cm^{-1}.

Pour les thioamides acycliques ou même hétérocycliques ([8]), cette absorption est généralement dénommée bande « thioamide I » et résulte d'un mode νC—N plus ou moins couplé avec l'oscillation δNH ([8]). Cette attribution peut être étendue aux dérivés [*1 a*], mais non à leurs homologues N-méthylés [**1** *b*]. Néanmoins, la fréquence assez élevée pour le mouvement νC—N, indique que l'on doit envisager une structure électronique délocalisée sur les atomes d'azote, de carbone en 2 et de soufre.

L'attribution de la vibration νC=S est délicate. En effet si les différents auteurs sont généralement unanimes pour mentionner que ce mode n'est pas pur, les fréquences qu'ils proposent s'étalent de 1 400 à 1 000 cm^{-1} ([5]). L'essai d'interprétation que nous formulons dans le tableau, résulte de la comparaison des spectres de ces composés avec ceux des sels correspondants [**2** *a*] et [**2** *b*]. Le mode νC=S semble devoir être situé à des fréquences plus élevées pour les dérivés [**1** *b*] que [**1** *a*], ce qui indiquerait un caractère C=S plus marqué, c'est-à-dire une délocalisation moins importante.

— composés [**2** *a*] et [**2** *b*] : le groupement immonium $C=\overset{+}{N}H-$ donne lieu à une absorption au-dessus de 1 600 cm^{-1}, attribuable à la vibration $\nu C=\overset{+}{N}$ ([9]). Par rapport à la fréquence de vibration d'une liaison C=N isolée, on doit constater une augmentation de fréquence lorsqu'on passe à la forme $C=\overset{+}{N}-$ ([9]) sauf peut être dans certains cas où l'atome de carbone est substitué par un groupement thiométhyle ([10]). Ainsi par rapport aux fréquences du mode νC=N des alkyl-1 méthylthio-2 Δ_2 tétrahydropyrimidines [**3**] celles de la vibration $\nu C=\overset{+}{N}$ des composés [**2** *a*] et [**2** *b*] sont légèrement plus élevées quand R=H et CH_3 et plus basses si $R = C_2H_5$ et *i* C_3H_7 (tableau). Si pour les dérivés [**3**] la nature ou la taille du groupement alkyle, fixé sur l'atome d'azote n'a aucune influence sur la fréquence du mode νC=N il n'en est pas de même pour les iodures de méthylthio-2 Δ_2 tétrahydropyrimidiniums homologues [**2** *a*] et [**2** *b*] (tableau), ce qui indiquerait, pour ces derniers, une structure électronique moins localisée que celle des composés [**3**].

Comme pour les alkyl-1 méthylthio-2 Δ_2 tétrahydropyrimidines [**3**], on retrouve, dans les spectres infrarouges des composés [**2** *a*] et [**2** *b*], certaines bandes caractéristiques du groupement thioéther, notamment entre 1 000 et 950 cm^{-1} (vibrations de balancement du CH_3) et entre 720 et 695 cm^{-1} où l'on note une bande très faible en infrarouge, mais très intense en diffusion Raman, et qui est propre à une vibration de valence d'une liaison C—S.

Malgré des structures moléculaires différentes pour les différents produits, l'examen comparatif de leur spectre infrarouge montrent que certaines absorptions sont communes à l'ensemble des dérivés diaziniques-1.3. Ces bandes situées vers 2 970, 2 930, 2 870, 1 480, 1 450, 1 350, 1 320, 890, 830 et 560 cm^{-1} doivent être reliées en conséquence à des vibrations impliquant le motif structural $N-(CH_2)_3-N$, commun à l'ensemble des produits examinés.

(*) Séance du 4 juillet 1977.

([1]) En infrarouge les composés ont été examinés à l'état solide sous forme de pastilles constituées d'environ 2 mg de produit pour 150 mg de KBr ou à l'état liquide lorsque les points de fusion étaient assez bas. Les spectres ont été enregistrés de 4 000 à 300 cm^{-1} à l'aide du spectromètre « Perkin-Elmer », modèle 225.

([2]) M. Chanon, M. Conte, J. Micozzi et J. Metzger, *Intern. J. Sulfur Chem.*, 6, 1971, p. 85.

([3]) J. Kister, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1974.

([4]) G. Assef, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1976.

([5]) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, 1975.

([6]) D. J. Brown et R. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 527.

([7]) J. W. Ypenburg et H. Gerding, *Rec. Trav. Chim.*, 90, 1971, p. 885.

([8]) C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, London, 1963, p. 300.

([9]) J. Elguero, R. Gil et R. Jacquier, *Spectrochimica Acta*, 23 A, 1967, p. 383.

([10]) J. D. S. Goulden, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 997.

Université de Droit,
d'Économie
et des Sciences
d'Aix-Marseille;

G. M. et J. N. :
Centre de Spectroscopie infrarouge,
Centre Saint-Charles,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 3;

G. A. et J. K. :
Laboratoire
de Chimie organique A,
Centre Saint-Jérome,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Description d'un système d'injection des solutés intéressant la chromatographie en phase gazeuse préparative.* Note (*) de **Robert Granger** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Un nouveau système d'injection des solutés est conçu pour la chromatographie en phase gazeuse préparative. Avec ce système, les solutés sont injectés directement dans la phase stationnaire; ils ne sont ainsi pas vaporisés avant de l'atteindre comme dans les appareils classiques.

Cette méthode permet d'éviter les inconvénients connus : dilution des solutés dans la phase gazeuse avant même que la séparation ne soit commencée, diffusion des solutés dans le gaz vecteur. Les pics obtenus avec notre méthode sont très bien dessinés et rejoignent la ligne de base très vite et sans traînée. Le système d'injection permet ainsi des séparations complètes qui ne peuvent pas être réalisées avec les injecteurs classiques. Un système mécanique est réalisé qui paraît avoir les qualités d'un appareil d'analyse.

A new system of solute injection is made for chromatography in preparing gas phases.

With this system, the solutes are directly injected in the stationary phases; so, they are not evaporated before reaching it, as in classical apparatus.

This method allows us to avoid the known drawbacks: dilution of the solutes in gas phases, even before separation starts, diffusion of the solutes in the vector gas. The peaks obtained with our method are very well drawn and reach very quickly the bottom line without any trace.

So, this injection system allows complete separation which cannot be achieved with classical injections. A mechanical system is worked out which seems to have the qualities of an analysis apparatus.

Le système d'injection participe certainement pour une grande part aux difficultés de la chromatographie en phase gazeuse préparative [(1), (2)]. Les appareils actuels ne permettent en effet pas de réaliser des injections de soluté liquide convenables. En effet, le liquide est vaporisé dans la phase gazeuse avant de parvenir sur la phase stationnaire. Ainsi, l'on comprend que cette dilution du soluté dans le gaz vecteur participe déjà à l'élargissement de la bande de soluté. De plus, avec des quantités injectées importantes, la partie du soluté situé dans l'injecteur va diffuser lentement dans la veine gazeuse.

Nous nous sommes proposé de présenter un nouveau système permettant l'injection directe du soluté sur la phase stationnaire. Le soluté liquide est ainsi déposé sur la phase stationnaire et mis en solution dans le solvant, à l'entrée de la colonne. Puis, il est vaporisé et le phénomène de chromatographie se poursuit. Ainsi, le soluté ne subit pas une vaporisation dans le gaz vecteur avant d'entrer dans la colonne. Un problème technologique se posait pour réaliser notre méthode. Nous l'avons résolu avec l'appareil décrit sur la figure 1.

Notre appareil est fixé à l'entrée de la colonne. Un système à barillet permet d'obtenir la colonne, ou de laisser passer le gaz vecteur par l'une des 2 ouvertures. Dans l'une de ces ouvertures est déposée sur une grille une mince couche de phase stationnaire de chromatographie (ou même de support seul). L'injection est très commode et très rapide. On dépose les solutés à l'état liquide avec une seringue sur la couche mince de la cavité, puis en tournant le barillet on oblige le gaz vecteur à traverser la cavité.

MANIPULATION. — Des essais de séparation d'un mélange d'alcanes normaux (heptane + octane + nonane) ont été effectués avec le système d'injection classique, et avec notre appareil, en maintenant constants tous les autres paramètres.

chromatographe « Perkin-Elmer F 7 » avec catharomètres;

colonne en cuivre de longueur 100 cm et diamètre intérieur 6 mm;

support, « gaschrom R » 45-60 mesh;

solvant, squalane à 5 % en poids;

température de la colonne, 60°C;

gaz vecteur, hydrogène U; pression d'entrée, 1,35 bar;

débit, 150 ml/mn;

quantités de mélange injectées, 15, 30, 50 et 75 µl.

La température de la phase stationnaire située dans notre appareil à barillet est égale à la température ambiante.

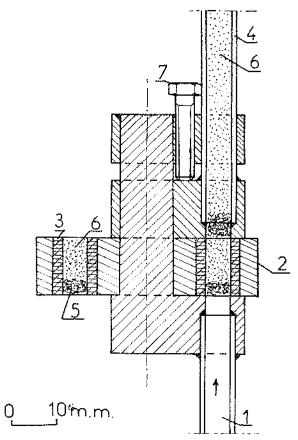


Fig. 1. — Dispositif d'injection. 1, arrivée de gaz; 2, cylindre à barillet; 3, bagues de téflon; 4, colonne; 5, laine de verre; 6, phase stationnaire; 7, vis de pression.

Résultats. — Les figures 2 et 3 représentent les chromatogrammes obtenus avec 30 µl de soluté, injecté avec notre méthode (*fig.* 2) et avec le système classique (*fig.* 3). Les résultats obtenus avec les autres quantités de soluté injecté sont analogues.

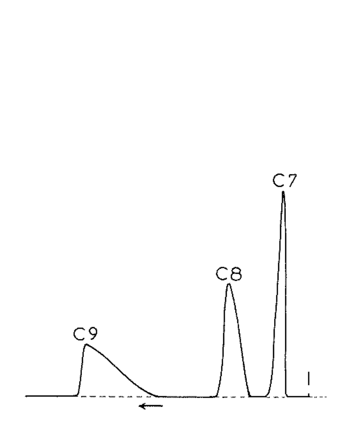


Fig. 2. — Injection selon notre méthode.

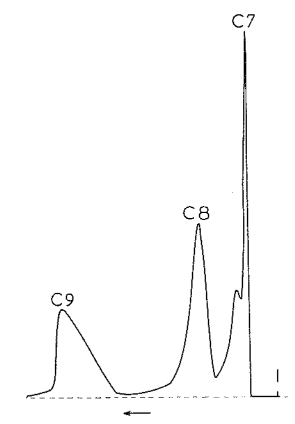


Fig. 3. — Injection classique.

Nous constatons les avantages offerts par notre méthode : sur la figure 2 les pics sont nets et bien dessinés, avec un retour très rapide à la ligne de base. Ainsi les solutés sont très bien séparés. Par contre l'injection classique (*fig.* 3) ne permet pas de réaliser une séparation

complète de solutés, et il est impossible d'obtenir un seul constituant à l'état pur. L'heptane se répartit en deux pics dont le second comme l'octane et le nonane, possède une traînée notable. Le pic du nonane est dissymétrique dans les 2 cas de figure, mais ceci est dû à la température basse de la colonne.

L'étude des pics avec les grandeurs classiques que sont la HEPT et le facteur de résolution, montre que ces grandeurs ne sont pas toujours très explicites pour caractériser la séparation de solutés.

Nous utiliserons un autre paramètre R égal au rapport de la hauteur du col situé entre 2 pics, sur la somme de la hauteur de ces 2 pics. Ce rapport, décrit précédemment ([3]), caractérise assez bien la qualité de la séparation.

Nous avons enfin déterminé la pureté de chacun des solutés préparés avec la méthode classique, et avec notre méthode :

TABLEAU I

	Nombre de plateaux théoriques			Résolution	
	C 7	C 8	C 9	C 7/C 8	C 8/C 9
Injection classique	215	94	205	4,4	5,2
Injection avec notre méthode	71	123	184	4,2	5,1

TABLEAU II

	Pureté des solutés préparés			R	
	C 7	C 8	C 9	C 7/C 8	C 8/C 9
Injection classique	98,8	98,6	99,5	0,925	0,975
Injection avec notre méthode	100	100	100	1	1

(*) Séance du 20 juin 1977.

([1]) A. ZLATKIS et V. PRETORIUS, *Preparative Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 55-71.

([2]) K. P. DIMICK, *Gas Chromatography Preparative Separations Varian Aerograph Walmit Creek*, Californie, 1966.

([3]) S. E. CHITOUR, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Saint-Étienne, 1976, p. 21.

U.E.R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Régularité thermodynamique de la solution solide primaire cuivre des laitons binaires* (Cu, Zn) *établie par mesure de tension de vapeur.* Note (*) de **Christian Cunat** et **Jean Hertz,** présentée par M. Paul Laffitte.

Le comportement thermodynamique régulier au sens de Hildebrand de la solution solide primaire-cuivre des laitons binaires (Cu, Zn) est établi à l'aide de la fonction de Darken α_{Zn} et du produit (α_{Zn} . RT). Les données expérimentales de pression de vapeur zinc sont obtenues en effusiométrie de torsion selon la méthode de Neumann et Völker [1].

The regular thermodynamic behaviour in the sense of Hildebrand of the α-phase binary system $Cu_{(1-x)}Zn_x$ *is established with the aid of the Darken function* α_{Zn} *and the product* α_{Zn} . RT. *The sole experimental input, the vapor pressure of zinc, was measured by the torsion-effusion method of Neumann and Völker.*

Les propriétés thermodynamiques des laitons binaires (Cu, Zn) sont établies par la mesure des tensions de vapeur des alliages au moyen d'un effusiomètre de torsion décrit dans une précédente publication [2]. Deux jets moléculaires de vapeur métallique communiquent à un creuset réfractaire en nitrure de bore un couple de torsion, proportionnel à la pression interne, mesuré optiquement par la méthode de Poggendorf. Le rapport des tensions de vapeur des métaux purs zinc et cuivre, est de $5 . 10^{12}$ vers 500°C [3], ce qui permet d'assimiler le gaz à du zinc pur. Les alliages sont élaborés à partir de cuivre et de zinc de pureté 99,999 p. cent dans des ampoules de silice préalablement scellées sous vide, par fusion dans un four sans gradient sous la tension de vapeur naturelle du liquide. Les pertes en masse mesurées après l'élaboration sont inférieures à 1 p. mille. L'homogénéité des alliages est contrôlée à la microsonde ainsi qu'aux rayons X par diffraction Debye Scherrer sur les poudres de 100 μm de diamètre prélevées avant et après effusion.

L'activité zinc est liée aux pressions de vapeur du zinc pur P^*_{Zn} et de l'alliage P_{Zn} par la relation

$$a_{Zn}(x_{Zn}, T) = \frac{P_{Zn}(x_{Zn}, T)}{P^*_{Zn}(T)}. \tag{1}$$

L'état de référence d'activité 1 est le zinc pur solide extrapolé à toute température.

Toutes nos mesures sont dépouillées suivant la loi de régression linéaire

$$\ln\left(\frac{P_{Zn}}{P^0}\right) = -\frac{1}{T}\frac{\langle \Delta H^0_{sub} \rangle^{T_2}_{T_1}}{R} + \frac{\langle \Delta S^0_{sub} \rangle^{T_2}_{T_1}}{R}, \tag{2}$$

où $P^0 = 1$ atm., est la pression standard.

L'enthalpie libre partielle molaire zinc de formation de l'alliage s'écrit alors :

$$\overline{\Delta G}_{Zn}(x_{Zn}, T) = RT \ln a_{Zn}(x_{Zn}, T) = \langle \overline{\Delta H}_{Zn}(x_{Zn}) \rangle - T \langle \overline{\Delta S}_{Zn}(x_{Zn}) \rangle. \tag{3}$$

Le tableau I consigne les résultats expérimentaux obtenus dans le domaine de la solution solide primaire cuivre. Ces résultats permettent de calculer à chaque température et à chaque concentration la fonction α_{Zn} de Darken [4], liée au coefficient d'activité γ_{Zn} :

$$\alpha_{Zn} = \frac{\ln \gamma_{Zn}}{(1 - x_{Zn})^2}. \tag{4}$$

TABLEAU I

Résultats expérimentaux

$$\overline{\Delta G}_{Zn}(x_{Zn},T) = \langle\overline{\Delta H}_{Zn}(x_{Zn})\rangle_{T_1}^{T_2} - T\langle\overline{\Delta S}_{Zn}(x_{Zn})\rangle_{T_1}^{T_2}$$

x_{Zn}	Bornes expérimentales		Données expérimentales lissées en température	
	T_1 (°C)	T_2 (°C)	$\langle\overline{\Delta H}_{Zn}(x_{Zn})\rangle_{T_1}^{T_2}$ cal/mole	$\langle\overline{\Delta S}_{Zn}(x_{Zn})\rangle_{T_1}^{T_2}$ cal/mole K
0,10	538	654	−6112	+5,01
0,20	473	587	−5761	+1,90
0,29	447	576	−5105	+1,38
0,36	442	539	−4284	+0,69

Ces valeurs sont reportées dans le tableau II. Dans la limite des erreurs expérimentales, la fonction α_{Zn} apparaît alors quasiment indépendante de la concentration x_{Zn} et le produit (α_{Zn} . RT) quasiment indépendant de la température T.

L'enthalpie libre intégrale d'excès s'écrit dans le formalisme de Darken [4] :

$$\Delta G^E = -RT\,x_{Cu}\int_{x_{Cu}=1}^{x_{Cu}=x_{Cu}} \alpha_{Zn}\,dx_{Cu}, \tag{5}$$

TABLEAU II

Comportement expérimental de la fonction (α_{Zn} . RT)

α_{Zn}.RT (cal/mole)		T (°C) 400	500	600	650	$\langle\alpha_{Zn}.RT\rangle_{x_{Zn}}$ Moyennes isoconcentration
x_{Zn}	0,10	−7907	−7961	−8015	−8042	−7981±60
	0,20	−7639	−7437	−7235	−7134	−7361±224
	0,29	−8679	−8464	−8249	−8141	−8383±239
	0,36	−8260	−7933	−7606	−7443	−7810±362
$\langle\alpha_{Zn}.RT\rangle_T$ Moyennes isothermes		−8121 ±450	−7949 ±419	−7776 ±448	−7690 ±482	

$$\langle\langle\alpha_{Zn}RT\rangle_T\rangle_{x_{Zn}} = -7885 \text{ cal/mole} \pm 5\ \% = -32990 \text{ J/mole} \pm 5\ \%$$

avec (α_{Zn} . RT) indépendant de la concentration et indépendant de la température, la solution solide primaire cuivre des laitons binaires constitue une bonne illustration du modèle de Hildebrand [5] et de Heitler [6] avec

$$\Delta G^E = -7\,885\, x_{Zn}\, x_{Cu}\, (\text{cal/mole}) \quad \text{quel que soit T}$$

ou encore

$$\Delta G^E = -32\,990\, x_{Zn}\, x_{Cu}\, (\text{J/mole}).$$

(*) Séance du 4 juillet 1977.

(1) K. NEUMANN et E. VÖLKER, *Z. Phys. Chem.*, 161 A, 1932, p. 33.
(2) Ch. CUNAT, G. CHERVET, J. P. HILGER et J. HERTZ, *Mém. Sc. Rev. Métal.*, 73, n° 3, 1976, p. 185-195.
(3) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY et D. D. WAGMAN, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society for Metals, 1973.
(4) L. S. DARKEN et R. W. GURRY, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw Hill, New York, 1933.
(5) J. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, p. 51-66.
(6) HEITLER, *Ann. Physik*, (4), 80, 1926, p. 630.

Laboratoire
de Thermodynamique métallurgique
et L. A. C.N.R.S. n° 159,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur quelques complexes métalliques de la* DOPA *et de la dopamine en solution aqueuse*. Note (*) de **Gérard Bondoux** et **Michel-R. Pâris,** présentée par M. Gaston Charlot.

A partir de mesures potentiométriques à 25°C en milieu de force ionique 0,5 ($NaClO_4$), les auteurs ont déterminé les constantes de protonation de la DOPA et de la dopamine; ils ont ensuite étudié les complexes formés par la DOPA avec le cuivre, le nickel et le zinc. Ils ont mis en évidence et calculé les constantes de stabilité. Avec la dopamine, seuls les complexes du cuivre sont tous solubles; pour les autres cations étudiés, les complexes MH_2B_2 précipitent.

From potentiometric measures at 25°C *in* 0.5 M *ionic strength* ($NaClO_4$) *medium, the authors have determined protonation constants of* DOPA *and dopamine; then they studied complexes formed by* DOPA *with copper, nickel and zinc. They have evidenced and calculated stability constants. In the case of dopamine, only copper complexes are all soluble; concerning the other cations studied,* MH_2B_2 *complexes precipitate.*

Le transport des catécholamines dans l'organisme se faisant par l'intermédiaire de leurs complexes métalliques ainsi que leur rôle important dans la transmission des influx nerveux, nous ont incités à entreprendre une étude systématique de ces agents complexants peu étudiés encore du point de vue de leurs possibilités de coordination.

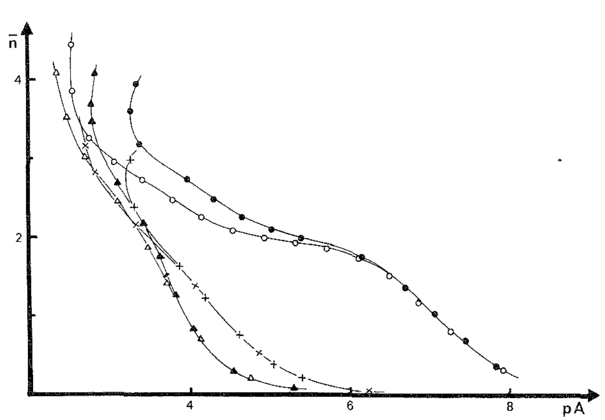


Fig. 1. — Courbes de formation DOPA-M, MT=5.10^{-3} : DOPA-Cu $r=1:4$ ●, $r=1:6$ ○; DOPA-Ni $r=1:3{,}5$ +, $r=1:5$ ×; DOPA-Zn $r=1:5$ ▲, $r=1:10$ △.

Il existe certes déjà quelques données, en particulier pour la DOPA, l'adrénaline et noradrénaline, mais les résultats demeurent partiels et souvent contradictoires [(1) à (10)]. Nous résumons dans la présente Note, les résultats obtenus pour la DOPA avec le Cu (II), le Ni (II) et le Zn (II), ainsi que pour la dopamine avec Cu (II), Ni (II) et Co (II). *Du point de vue expérimental* nous avons utilisé la technique potentiométrique (pH métrie) à 25°C en milieu de force ionique constante (0,5 en $NaClO_4$). Afin de limiter l'oxydation des groupements catéchol nous avons effectué les dosages aussi rapidement que possible sous barbotage d'azote désoxygéné par passage dans une solution de Cr^{2+}. La plupart des dosages ont été effectués sur un volume total de 5 ml, la soude 2 N étant délivrée par une microburette Gilmont de 2,5 ml. Enfin les quantités de coordinat étaient pesées directement dans la cellule de titrage; celles-ci étaient toujours calculées de façon à obtenir des rapports coordinat : métal dépassant deux.

Pour ce qui concerne *l'exploitation des données expérimentales*, nous avons tout d'abord appliqué la méthode classique de Bjerrum en considérant que les particules complexantes étaient respectivement H_2A^- et HB^- pour la DOPA et la dopamine correspondant aux deux structures ci-dessous:

Pour le premier coordinat, la complexation par le groupement catéchol n'intervient pas et seul le groupement amino-acide est pris en compte. Pour le deuxième au contraire il faut faire intervenir le groupement NH_2 et l'un des $-OH$ catéchol.

L'application de la méthode de Bjerrum se traduit par les courbes de formation de la figure 1 relative aux complexes de la DOPA avec le cuivre, le nickel et le zinc; la dopamine donne des résultats analogues.

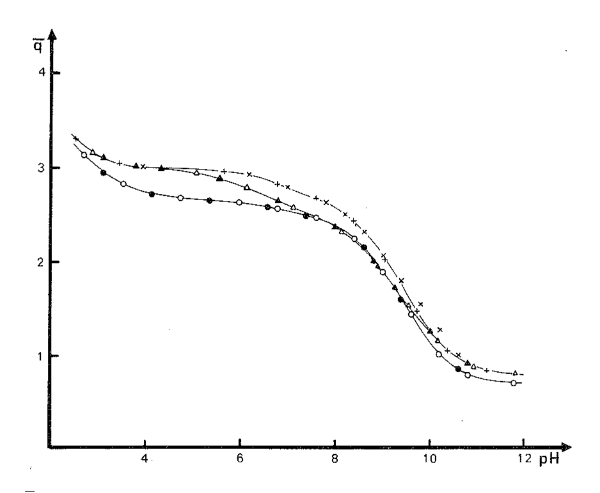


Fig. 2. — Courbes $\bar{q}=f$(pH) DOPA-M : DOPA-Cu $r=1$: 6 calculée ●, expérimentale ○; DOPA-Ni $r=1$: 5 calculée ▲, expérimentale △; DOPA-Zn $r=1$: 10 calculée ×, expérimentale +.

On constate qu'au-delà de $n = 2$ pour le cuivre et $n = 1$ pour le nickel et le zinc, les courbes divergent et se retournent, traduisant la formation d'espèces ne répondant pas aux hypothèses de la méthode de Bjerrum qui ne considère que des complexations successives à partir de la même particule complexante.

Dans le cas étudié ici l'existence des groupements catéchol oblige à envisager la déprotonation des complexes en fonction du pH et seule une méthode analytique fondée sur la détermination des protons neutralisables $\bar{q}$ permet de résoudre le problème. Le principe en est simplement de comparer des valeurs de $\bar{q}$ expérimentales à des valeurs calculées en introduisant dans des équations théoriques des valeurs des constantes telles que les points calculés se répartissent sur la courbe expérimentale. Nous donnons à titre d'exemple, sur la figure 2, le résultat de ces calculs pour les complexes de la DOPA : les points calculés au moyen des constantes rassemblées dans le tableau I se trouvent en excellente concordance avec les points expérimentaux, justifiant ainsi les valeurs indiquées.

TABLEAU I

DOPA, *constantes globales des différentes espèces*

Espèce	Constante	Espèce	Constante	Espèce	Constante	Espèce	Constante
H_4A	33,57	CuH_2A	30,02	NiH_2A	27,28	ZnH_2A	26,56
H_3A	31,31	CuH_4A_2	59,16	NiH_4A_2	53,70	ZnH_4A_2	52,67
H_2A	22,48	CuH_3A_2	52,40	NiH_6A_3	79,32	ZnH_6A_3	78,53
HA	12,63	CuH_2A_2	43,75	NiH_5A_3	70,40	ZnH_5H_3	70,20
		$CuHA_2$	33,60	NiH_4A_3	61,70	ZnH_4A_3	61,10
		CuA_2	21,70	NiH_3A_3	51,40	ZnH_3A_3	51,90
				NiH_2A_3	42,00	ZnH_2A_3	42,00
						$ZnHA_3$	31,80
						ZnA_3	21,70

Pour ce qui concerne les complexes de la dopamine (tableau II) seuls ceux du cuivre sont solubles dans toute la gamme de pH étudiée; pour les autres, on observe une précipitation au-delà de $\bar{n} = 1$ n'autorisant aucun calcul de constantes de stabilité en dehors des espèces MHB. L'étude du précipité obtenu pour les mélanges Ni-dopamine (1 : 3) à pH = 8,5 indique qu'il s'agit d'un complexe répondant à la formule NiH_2B_2. Le coblat (II) se comporte de façon analogue.

TABLEAU II

Dopamine, constantes globales des différentes espèces

Espèce.............	H_3B	H_2B	HB		Espèce.............	NiHB
Constante..........	32,89	23,90	13,42		Constante..........	19,57
Espèce.............	CuHB	CuH_2B_2	$CuHB_2$	CuB_2	Espèce	CoHB
Constante..........	24,57	46,78	36,20	25,60	Constante..........	19,40

Afin d'illustrer les résultats trouvés, nous avons tracé sur la figure 3 les courbes de répartition des espèces formées avec le cuivre et les deux coordinats considérés : on constatera que la DOPA fournit un plus grand nombre d'espèces que la dopamine du fait de la non participation des groupements catéchol au processus de complexation.

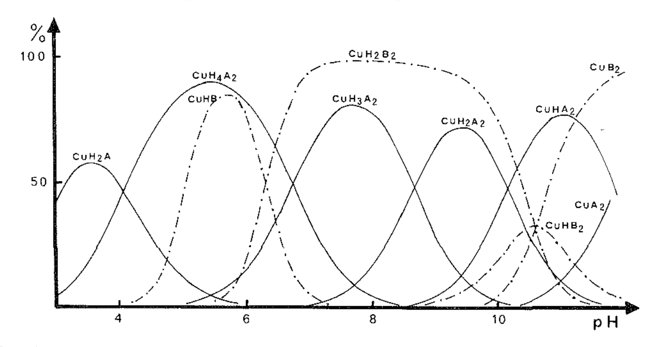


Fig. 3. — Courbes de répartition des complexes de la DOPA et de la dopamine; A, DOPA; B, dopamine.

CONCLUSION. — Nos résultats obtenus avec la DOPA ne concordent bien avec les quelques données de la littérature qu'en milieu acide. Pour le milieu alcalin, nous avons mis en évidence la déprotonation des complexes au niveau des groupements catéchol alors que les autres auteurs [(1), (2), (3)] envisagent une complexation par ces mêmes groupements : un tel

phénomène impliquerait une rupture du complexe « type amino-acide », ce qui semble peu probable. Il convient de signaler toutefois que notre étude a été effectuée sur des mélanges comportant toujours un excès de coordinat par rapport au métal complexé permettant ainsi la formation complète de complexes « type amino-acide ». Si par contre le coordinat se trouve à concentration égale au métal, voire inférieure, il est possible que les groupements catéchol interviennent : c'est ce que nous proposons d'étudier ultérieurement.

Pour la dopamine, nos résultats sont proches de ceux de Grgas Kuznar, Siméon et Weber [5]; toutefois, nous n'avons pas mis en évidence le complexe CuB dont l'existence nous paraît très douteuse. En effet l'espèce CuHB ne peut pas perdre ses protons à pH = 6 alors que le complexe CuHB le fait à partir de pH = 10.

(*) Séance du 18 juillet 1977.

(1) J. E. Gorton et R. F. Jameson, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 2615.
(2) J. E. Gorton et R. F. Jameson, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1972, p. 304.
(3) J. E. Gorton et R. F. Jameson, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1972, p. 307.
(4) P. J. Antikainen et U. Witikainen, *Acta Chem. Scand.*, 27 (6), 1973, p. 2075-2082.
(5) B. Grgas Kuznar, V. L. Simeon et O. A. Weber, *J. inorg. nucl. Chem.*, 36, 1974, p. 2151-2154.
(6) M. L. Barr, K. Kustin et S.-T. Liu, *Inorg. Chem.*, 12, (7), 1973, p. 1486.
(7) W. L. Kwik, E. Purdy et E. I. Stiefel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, (5), 1974, p. 1638.
(8) R. L. Karpel, K. Kustin, A. Kowalak et R. F. Pasternack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, (5), 1971, p. 1085.
(9) R. K. Boggess et R. B. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, (28), 1975, p. 3076.
(10) R. B. Martin, *J. Phys. Chem.*, 75, (17), 1971, p. 2657.
(11) M. Cromer-Morin, *Thèse*, Lyon, 1975.
(12) R. P. Martin, *Thèse*, Lyon, 1964.

Laboratoire
de Chimie de coordination,
Faculté des Sciences,
Mirande,
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxysulfoxydes et hydroxysulfones thiophéniques et pyridiniques* [1]. Note [*] de **Michel Madesclaire** et **André Boucherle,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les hydroxy-2 sulfoxydes ont été obtenus en faisant réagir le carbanion méthylsulfinyle sur des thiényl et pyridyl cétones.

L'utilisation de cétones dissymétriques a conduit à l'obtention de mélanges de diastéréoisomères dont des couples ont pu être séparés par cristallisation fractionnée.

Certains hydroxy-2 sulfoxydes ont été oxydés en hydroxy-2 sulfones.

Hydroxy-2 sulfoxides have been obtained by reaction of methylsulfinyl carbanion with thienyl and pyridyl ketones.

The separation of diastereoisomeric forms has been achieved by fractional crystallization.

Some hydroxy-2 sulfoxides have been oxidized into hydroxy-2 sulfones.

Le carbanion méthylsulfinyle $^{\ominus}CH_2-SO-CH_3$, qui se prépare par l'attaque du diméthylsulfmyle au moyen d'une base forte telle que l'hydrure de sodium [2], le tertiobutylate de potassium [[3], [4]], l'amidure de sodium [5] ou le *n*-butyllithium [5], réagit avec les cétones non énolisables et certains aldéhydes pour donner des hydroxy-2 sulfoxydes.

La grande réactivité du carbanion méthylsulfmyle a permis d'obtenir de nombreux hydroxy-2 sulfoxydes à partir de composés carbonylés les plus divers [[6] à [9]]; toutefois, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence d'un hétérocycle sur la réactivité de ce carbanion, d'où l'idée d'utiliser des cétones α thiophéniques et α pyridiniques.

Les hydroxy-2 sulfoxydes sont oxydés en hydroxy-2 sulfones par le permanganate de potassium en milieu acide [10] ou par l'eau oxygénée en milieu acétique [11].

Du point de vue pharmacodynamique, certains hydroxy-2 sulfones et hydroxy-2 sulfoxydes acycliques sont décrits pour leurs propriétés antiinflammatoires [12].

Par contre, les essais pharmacologiques se sont avérés peu satisfaisants [13], avec les molécules de type (*a*), par suite de leur insolubilité dans l'eau et dans les solvants huileux.

OH
$C-CH_2-SO-CH_3$
R — R'

OH
$C-CH_2-SO_2-CH_3$
R — R'

R = OH, OCH_3, CH_3

R' = H, OCH_3, CH_3

(*a*)

Nous avons pensé que l'introduction d'un noyau pyridinique dans la molécule potentialiserait les effets pharmacodynamiques et permettrait d'obtenir des sels hydrosolubles.

HYDROXY-2 SULFOXYDES THIOPHÉNIQUES ET PYRIDINIQUES. — Par action du carbanion méthylsulfinyle sur des thiényl et pyridyl cétones, nous avons préparé des méthyl (hydroxy-2, thiényl-2, alcoyl-2) éthyl sulfoxydes (*b*) et des méthyl (hydroxy-2, pyridyl-2, phényl-2) éthyl sulfoxydes (*c*).

Les produits préparés sont les suivants :

b_1 : R = phényle

b_2 : R = CH_3

b_3 : R = cyclopropyle

c_1 : N en position 2'

c_2 : N en position 3'

c_3 : N en position 4'

La réaction s'effectue selon le mécanisme d'addition nucléophile suivie d'une racémisation.

L'apparition d'un second centre de chiralité dans la molécule, conduit à l'obtention d'un mélange de diastéréoisomères.

Pour tous nos essais, nous avons constaté un abaissement notable du rendement par rapport à celui obtenu avec la benzophénone, qui est de 85 % environ [([5]), ([8])]. La présence de l'hétérocycle en position α diminue la réactivité de la cétone vis-à-vis de l'agent nucléophile.

Les meilleurs rendements ont été obtenus lorsque la fonction carboxylée se trouve en ortho ou (2') par rapport à l'hétéroatome. La position la moins favorable semble être la position méta ou (3') (*voir* tableau I).

Les composés (b_1), (c_1), (c_2), (c_3) ont été séparés en deux fractions par cristallisation fractionnée.

L'étude des spectres RMN des fractions 1 et 2 nous a permis d'identifier la présence de deux groupes de diastéréoisomères A et B. La fraction 1 correspond à un couple de *dl* diastéréo-isomères pratiquement pur appelé : isomère A. La fraction 2 est un mélange des deux isomères A et B avec prédominance de l'isomère B (tableau I).

Toutefois les isomères B n'ont pu être isolés à l'état pur pour chacun des produits envisagés.

Les spectres ([14]) de RMN des sulfoxydes (b_1), (b_2), (b_3), (c_1) et (c_2) ont été réalisés dans $CDCl_3$ avec le TMS comme référence interne. Le spectre du composé (c_3), peu soluble dans $CDCl_3$, a été effectué dans $CD_3-SO-CD_3$.

Les différences observées pour les glissements chimiques des protons méthyliques et méthyléniques sont de l'ordre de 0,04 à $0,15.10^{-6}$ selon les diastéréoisomères. Ces différences assez faibles rendent difficile l'établissement de la configuration exacte (R*, S* ou R*, R*) des molécules en cause.

Excepté pour le composé (b_2), on observe un quadruplet pour les protons méthyléniques ce qui indique l'existence d'un couplage (J = 13 à 15 Hz).

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'état solide en pastilles de KBr. Les variations de la bande d'absorption du groupement sulfoxyde entre les isomères A et B, sont relativement faibles (nombre d'ondes variant de 5 à 30 cm^{-1}).

Dans l'isomère B, le groupement hydroxyle semble lié plus solidement que dans l'isomère A, car on constate un déplacement de la bande d'absorption vers les basses fréquences.

Les chiralités du carbone asymétrique et du soufre permettent d'obtenir des diastéréoisomères aux propriétés physiques différentes. Toutefois, ces différences s'avèrent insuffisantes pour déterminer avec certitude la configuration de ces diastéréoisomères.

TABLEAU I

Hétérocycle	R	Rdt (%)	Fraction	Isomère	F (°C)	Infrarouge (cm^{-1}) (*) pastilles KBr ν (OH)	ν (SO_2)
Thiényl 2'.......	Phényl	60	1	A	139	3 240	1 035
			2	B : 90 %, A : 10 %	116-122	3 175	1 030
Thiényl 2'......	Méthyl	5	1	A + B	100-105	3 150	1 005
Thiényl 2'......	Cyclopropyl	68	1	A : 60 %, B : 40 %	87-89	3 250	995
Pyridyl 2'.......	Phényl	56	1	A	137	3 260	1 030
			2	B : 95 %, A : 5 %	118-120	3 130	1 005
Pyridyl 3'.......	Phényl	10	1	A	128	3 205	1 015
			2	B : 88 %, A : 12 %	114-118	3 195	1 020
Pyridyl 4'.......	Phényl	15	1	A	177	3 280	1 045
			2	B : 80 %, A : 20 %	140-142	3 160	1 030

(*) Les spectres infrarouges ont été réalisés au moyen d'un appareil « Beckman IR 4240 ».

HYDROXY-2 SULFONES THIOPHÉNIQUES ET PYRIDINIQUES. — Par oxydation des sulfoxydes (b_1), (b_3), (c_1), (c_2), (c_3), nous avons obtenu des méthyl (hydroxy-2, thiényl-2, alcoyl-2) éthyl sulfones et des méthyl (hydroxy-2, pyridyl-2, phényl-2) éthyl sulfones.

L'oxydation des composés (c_1), (c_2), (c_3) peut être réalisée selon les deux méthodes mentionnées précédemment ([10]) et ([11]). Les rendements obtenus, soit avec le permanganate de potassium, soit avec l'eau oxygénée, en milieu acétique, sont du même ordre de grandeur.

Par contre, l'obtention d'hydroxy-2 sulfones à partir des dérivés (b_1) et (b_3), ne peut être réalisée que par l'oxydation avec le permanganate de potassium en milieu acide. L'eau oxygénée en milieu acétique nous a conduits à des sulfones β cétoniques avec élimination du noyau thiophène.

L'oxydation des isomères A et B, lorsqu'ils ont été séparés, conduit à la même sulfone. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Hétérocycle—C(OH)(R)—$CH_2-SO_2-CH_3$

Hétérocycle	R	Méthode d'oxydation	Rendement (%)	F° C	Infrarouge (cm^{-1}) pastilles KBr ν (OH)	ν (SO_2)
Thiényl 2'........	Phényl	$KMnO_4$	85	140	3 410	1 105 1 290
Thiényl 2'........	Cyclopropyl	$KMnO_4$	78	95	3 370	1 125 1 300
Pyridyl 2'........	Phényl	$KMnO_4$ H_2O_2	79 76	122	3 290	1 150 1 325
Pyridyl 3'........	Phényl	$KMnO_4$ H_2O_2	55 45	118	3 355	1 140 1 310
Pyridyl 4'........	Phényl	$KMnO_4$ H_2O_2	86 81	212	3 340	1 125 1 325

(*) Séance du 11 juillet 1977.

(1) Cette Note représente une partie de la *thèse d'État* que soutiendra M. Michel Madesclaire.

(2) E. J. COREY et M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 866.
(3) G. A. RUSSELL, E. G. JANZEN, H. D. BECKER et F. J. SMENTOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2652.
(4) G. WALLING et L. BOLLIKY, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 256.
(5) E. J. COREY et M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1345.
(6) G. A. RUSSELL et H. D. BECKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3406.
(7) J. A. GAUTIER, M. MIOCQUE, H. MOSKOWITZ et J. BLANC-GUENEE, *Ann. pharm. fr.*, 27, (4), 1969, p. 303-308.
(8) H. FILLION et A. BOUCHERLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3674-3678.
(9) W. T. COMER et D. L. TEMPLE, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 2191-2195.
(10) M. S. KARASH, W. NUDENBERG et G. L. MANTELL, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 524.
(11) G. A. RUSSEL, H. D. BECKER et J. SCHOEB, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3406.
(12) MERCK et coll., Brev. Brit., 1125410, 28 août 1968. C.A. 1969, 70, 22900r.
(13) H. FILLION, *Thèse de Doctorat de Pharmacie* (*État*), Grenoble, 1973.
(14) Appareil « Jeol C 60 HL ».

M. M. :
Laboratoire
de Chimie pharmaceutique
et toxicologie,
Faculté de Pharmacie,
28, *place Henri-Dunant,*
63001 *Clermont-Ferrand Cedex;*

A. B. :
Laboratoire
de Chimie et Toxicologie,
U.E.R. de Sciences pharmaceutiques,
avenue de Verdun,
38240 *Meylan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du dipiperidino-1.2 éthylène avec l'aldéhyde salicylique*. Note (*) de **Lucette Duhamel** et **Gérard Plé,** présentée par M. Henri Normant.

La condensation du dipipéridino-1.2 éthylène (E) avec l'aldéhyde salicylique conduit au dipipéridino-2.3 chromanol-4. Les trois substituants sont équatoriaux.

The condensation of 1,2-dipiperidino ethylene (E) *with salicylaldehyde leads to 2,3-dipiperidino-4-chromanol. The three substituents are equatorial.*

Nous avons étudié la condensation du dipipéridino-1.2 éthylène **1**, de structure géométrique E ([1]) avec l'aldéhyde salicylique **2**. La réaction a été réalisée dans le benzène, sous azote, en présence des quantités stœchiométriques des réactifs. Après deux jours à température ambiante, on isole le dipipéridino-2.3 chromanol-4 **3**, cristallisé [([2]), ([3])].

CHO OH + H NR₂ C C R₂N H ⟶ OH NR₂ NR₂ ⟶ OAc NR₂ NR₂

2 **1** **3** **4**

NR_2 = N(pipéridine)

Les microanalyses et les spectres de masse du composé **3** et de l'acétate dérivé **4** (préparé par action du chlorure d'acétyle dans l'éther en présence de triéthylamine) sont en accord avec les formules proposées. Les points de fusion nets et les spectres de RMN indiquent la présence d'un isomère unique.

L'action des énamines acycliques [([4]), ([5])] et cycliques [([4]), ([5]), ([6])] a été étudiée par A. Paquette et H. Stucki [([4]), ([5])]. Il se forme des amino-2 chromanols-4. Pour certains termes de la série acyclique, la RMN indique la présence d'un mélange d'isomères ([5]); en série cyclique il se forme vraisemblablement un seul isomère mais l'orientation du groupe hydroxyle n'a pu être déterminée ([5]).

Récemment, une série d'amino-3 chromanols-4 a été décrite, ainsi que leur étude conformationnelle ([6]).

Pour les chromannes *trans* disubstitués-2.3, la conformation privilégiée est la demi-chaise ou le sofa, où les deux substituants sont en position équatoriale [([7]), ([8]) et références citées]. Toutefois, M. et H. Sliwa ont montré que lorsque les substituants sont très volumineux, les interactions entre les groupements équatoriaux étant très importantes, la conformation chaise diaxiale peut être exclusive ([7]).

Les composés **3** et **4** possédant 3 carbones asymétriques, 4 diastéréoisomères sont théoriquement possibles. Sur le spectre de RMN de l'acétate **4**, les protons H_2 et H_4 apparaissent sous forme de doublets centrés respectivement à $4{,}65.10^{-6}$ ($j = 10$ Hz) et à $6{,}35.10^{-6}$ ($j = 10$ Hz). Pour l'alcool **3**, on observe les mêmes couplages, mais les

déplacements sont peu différents (4,5 et 4,6.10^{-6}). La valeur élevée de couplage J_{2-3} et J_{3-4} indique que les protons H_2 et H_3 d'une part, et H_3 et H_4 d'autre part, sont en *trans* ([9]). Ce résultat permet d'éliminer trois des structures pour lesquelles deux protons voisins du cycle dihydropyrannique au moins sont en *cis*, et d'adopter la structure suivante où les protons H_2, H_3 et H_4 sont *trans* diaxiaux et les trois substituants en position équatoriale.

N°	R'	I R cm^{-1}	R M N δppm J^{cps} Solvant	H_2 (j)	H_4 (j)	R'	(benzène)	F°C	Rdt %
3	H	νOH 3400	C_6D_6	4,5 d (10) ou	4,6 d (10)	3,8 s	7,1 m 7,9 m	132	72
4	CH_3—CO	νCO 1750	$CDCl_3$	4,65 d (10)	6,35 d (10)	2,2 s	7,05 m	142	82

Les résultats peuvent s'interpréter par un mécanisme faisant intervenir un ion dipolaire particulièrement stabilisé, proposé par Paquette dans le cas des énamines simples [([4]), ([5])].

1 + 2 ⟶

Toutefois, la stéréospécificité de la réaction et le fait que les cycloadditions $\pi 8 s + \pi 2 s$ sont permises thermiquement nous incitent à envisager également un mécanisme concerté.

Rappelons enfin le résultat différent observé lors de l'action du dipipéridino-1.2 éthylène sur le formyl-1 hydroxy-2 thiophène ([10]).

(*) Séance du 4 juillet 1977.

([1]) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et G. PLÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4423.

([2]) G. PLÉ, *Thèse Docteur ès-Sciences Physiques*, Rouen, 1972.

([3]) Le composé **3** est obtenu cristallisé après élimination du benzène et conservation à −30°C de l'huile résiduelle, dissoute dans une quantité minimale d'éther anhydre.

([4]) L. A. PAQUETTE, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1291.

([5]) L. A. PAQUETTE et H. STUCKI, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1232.

([6]) H. SLIWA et G. CORDONNIER, *J. Het. Chem.*, 14, 1977, p. 169.

([7]) N. SARDA, A. GROUILLER et H. PACHECO, *Eur. J. Med. Chem.* (*Chemica Therapeutica*, 11, 1976, p. 145).

([8]) M. SLIWA et H. SLIWA, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3527.

([9]) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill, chap. 14, 1959.

([10]) G. HENRIO, G. PLÉ et J. MOREL, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 125.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la catalyse par transfert de phase à l'alkylation des hydroxy-4 quinoléines.* Note (*) de **Jean Renault, Patrick Mailliet, Jean Berlot** et **Sylviane Renault,** présentée par M. Henri Normant.

L'alkylation des hydroxy-4 quinoléines est effectuée, avec de bons rendements, par un sulfate ou un bromure d'alkyle, même à longue chaîne polyméthylénique, en milieu hétérogène (solution aqueuse 2 N d'hydroxyde de sodium et tétrachlorure de carbone ou chlorobenzène) en présence d'un catalyseur de transfert de phase. Les divers facteurs de la réaction sont étudiés.

4-hydroxyquinoline alkylation is effected, in good yields, by an alkyl sulphate or bromide, even if it has a long polymethylenic chain, in heterogenic medium (2 N aqueous sodium hydroxide solution and carbon tetrachloride or chlorobenzene) with a phase-transfer catalyst. The different factors of the reaction are studied.

L'alkylation des hydroxy-4 quinoléines I nécessite l'emploi d'un solvant anhydre tel le diméthylformamide (DMF) et d'une base comme l'hydrure de sodium ([1]), le *t*-butylate de potassium ([2]) ou le carbonate de potassium ([3]). L'utilisation de solvants aqueux ou hydroalcooliques en présence d'hydroxyde de sodium conduit à de faibles rendements. Albrecht ([4]) obtient ainsi la méthyl-1 nitro-3 quinolone-4 avec seulement un rendement de 16 %. Comme l'anion dérivé des hydroxy-4 quinoléines est ambident, l'alkylation peut conduire à des alkyl-1 quinolones-4 II ou (et) à des alkoxy-4 quinoléines III ([3]).

Dans la présente Note, nous décrivons l'alkylation des hydroxy-4 quinoléines au moyen d'un sulfate ou d'un halogénure d'alkyle en présence d'un catalyseur de transfert de phase, l'hydroxyde de tétra *n*-butylammonium, en milieu hétérogène constitué par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et d'un solvant organique, le tétrachlorure de carbone ou le chlorobenzène. Le principe de cette réaction a été exposé ([5]). Lorsque ces recherches ont été commencées, peu de travaux avaient été consacrés à l'alkylation des anions ambidents en présence de catalyseur de transfert de phase ([6]). Très récemment Dou et coll. ([7]) ont utilisé ce procédé pour alkyler les hydroxy-2 et 4 pyridines.

Le tableau indique les résultats obtenus en utilisant une solution aqueuse 2 N d'hydroxyde de sodium, le tétrachlorure de carbone et 0,05 mole d'hydroxyde de tétra *n*-butylammonium par mole de I. Les rendements sont exprimés en produit analytiquement pur. Les pourcentages des composés II et III fournis sont déterminés par RMN.

Avec cette méthode générale, certaines alkylations sont lentes et incomplètes. Aussi avons-nous cherché à l'améliorer en modifiant la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium, la quantité et la nature du catalyseur, la nature du solvant organique.

I $\xrightarrow[\text{ou } R_1Br]{(R_1)_2SO_4}$ II + III

Dans les réactions d'alkylation en présence d'agent de transfert de phase, il est classique d'utiliser une solution concentrée d'hydroxyde de sodium : *voir* par exemple ([7]). Si l'emploi d'une solution 12 N d'hydroxyde de sodium à la place d'une solution 2 N accélère la réaction (l'éthylation de l'hydroxy-4 quinoléine dure 8 h au lieu de 12 h), elle entrave la marche de la

manipulation en insolubilisant le sel de sodium de l'hydroxy-4 quinoléine, ce qui conduit à un mélange pâteux difficile à agiter. Aussi nos expériences ont-elles été faites avec une solution 2 N de base.

TABLEAU

R_2	R_3	R_4	Agent alkylant	Durée (h)	Composés formés (%)	Rdt (%)	F (°)
H	H	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	12	II (65)	55	103 ([9])
				2 ([a])	III (35)	32	206 ([b]) ([9])
CH_3	H	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	16	III (100)	87	45 ([10])
H	CH_3	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	4	II (92)	86	124
					III (8)	8	49
H	H	CH_3	$(C_2H_5)_2SO_4$	8	III (100)	92	63
H	Cl	H	$(CH_3)_2SO_4$	3	II (100)	90	227
H	Cl	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	1	II (56)	54	201
					III (44)	43	42
H	Cl	H	n-C_4H_9Br	12 ([c])	II (82)	57	88
					III (18)	14	199 ([b])
H	Cl	H	n-$C_{10}H_{21}Br$	48 ([a])	II (79)	71	84
					III (21)	19	183 ([b])
H	H	Cl	$(C_2H_5)_2SO_4$	1 ([a])	III (100)	87	128
H	Br	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	3	II (59)	58	206 ([9])
					III (41)	37	53
H	I	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	4	II (76)	66	158
					III (24)	26	69
H	$CO_2C_2H_5$	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	6 ([c])	II (100)	98	244
H	NO_2	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	8 ([a])	II (100)	87	214 ([d])
H	H	OCH_3	$(C_2H_5)_2SO_4$	4 ([a])	II (76)	75	63
					III (24)	22	122
CH_3	CH_3	H	$(CH_3)_2SO_4$	6 ([a])	II (48)	31	189 ([11])
					III (52)	32	86
CH_3	CH_3	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	3 ([a])	II (5)	5	162
					III (95)	70	180 ([b])
CH_3	Cl	H	$(CH_3)_2SO_4$	4 ([a])	II (47)	37	221
					III (53)	36	61
CH_3	Cl	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	4 ([e])	III (100)	94	35
CH_3	I	H	$(C_2H_5)_2SO_4$	1	II (60)	5	140
					III (94)	83	47

([a]) C_6H_5Cl; ([b]) picrate; ([c]) 0,3 mole de catalyseur et C_6H_5Cl; ([d]) acide éthyl-1 quinoléinecarboxylique-3; ([e]) 0,2 mole de catalyseur.

L'augmentation de la quantité de catalyseur rend la réaction plus rapide : la butylation au moyen du bromure de n-butyle de la chloro-3 hydroxy-4 quinoléine en présence de 0,05 mole de catalyseur n'est que de 10 % environ après 50 h (solvant : CCl_4). Elle atteint 71 % en 12 h avec 0,65 mole d'hydroxyde de tétra n-butylammonium. Le remplacement de ce dernier par le chlorure de n-dodécyltriméthylammonium n'améliore pas la vitesse de réaction et gêne l'extraction en émulsionnant le solvant.

Le chlorobenzène, solvant plus polaire que le tétrachlorure de carbone, facilite la réaction comme cela a déjà été constaté avec l'o-dichlorobenzène ([8]). Ainsi l'éthylation par le sulfate

d'éthyle (catalyseur : 0,05 mole; solution 2 N d'hydroxyde de sodium) de l'hydroxy-4 quinoléine et de son dérivé méthoxylé en 8 est terminée respectivement en 2 et 4 h en présence de chlorobenzène alors qu'elle demande 12 et 8 h avec CCl_4. Dans certains cas, l'alkyl-1 quinolone-4 II formée, peu soluble dans CCl_4, occlut les sels de sodium peu solubles du composé I, ce qui ne permet pas l'achèvement de la réaction même avec un excès d'agent alkylant. Le chlorobenzène, meilleur solvant de II, rend l'alkylation complète et en diminue la durée.

La structure des dérivés II et III a été établie par RMN et par infrarouge. En RMN le spectre des alkyl-1 quinolones II est caractérisé par un net déblindage du proton H_5 par rapport aux autres protons benzéniques et dans le cas des composés non substitués en 2 et 3 par un couplage $J_{2-3} \simeq 8$ Hz caractéristique de la structure *p*-quinonique. Le proton H_5 de III résonne avec le proton H_8 et le couplage J_{2-3}, lorsqu'il existe, est d'environ 4,5 Hz.

Les alkoxy-4 quinaldines, contrairement aux alkoxy-4 quinoléines ([9]), ne se transposent pas en composé N-alkylé même à 200°.

Les proportions des dérivés II et III varient peu avec les conditions opératoires. Dans le cas de la chloro-3 hydroxy-4 quinoléine, nous avons constaté qu'elles sont voisines de celles obtenues en utilisant la méthode de ([1]) : le rapport II : III est alors égal à 68 : 32, Rdt : 83 %.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A une solution ou une suspension chauffée à 40° de 0,03 mole d'hydroxy-4 quinoléine dans 30 ml de solution 2 N d'hydroxyde de sodium, on ajoute 0,0015 mole (environ 1 ml) de solution aqueuse à 40 % d'hydroxyde de tétra *n*-butylammonium et 30 ml de tétrachlorure de carbone ou de chlorobenzène puis 0,045 mole de sulfate ou de bromure d'alkyle. On maintient sous vive agitation à 40°. La fin de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince d'alumine (éluant : benzène, méthanol 85 : 15). On détruit l'excès de sulfate d'alkyle par agitation avec 10 ml d'ammoniaque. Le solvant organique est décanté. On extrait au chloroforme. Les solutions organiques sont séchées et décolorées au charbon. On évapore à sec sous vide. On cristallise ou on sépare par chromatographie sur colonne d'alumine lorsque deux produits sont présents.

Avec l'hydroxy-4 quinoléinecarboxylate-3 d'éthyle, lorsque l'alkylation est terminée, on porte à l'ébullition pour parachever la saponification de la fonction ester. L'acide est précipité par l'acide chlorhydrique 5 N.

(*) Séance du 4 juillet 1977.

([1]) D. KAMINSKY et R. I. MELTZER, *J. Med. Chem.*, 11, 1968, p. 160.
([2]) M. PESSON, P. DE LAJUDIE et M. ANTOINE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 907.
([3]) W. WERNER, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 225.
([4]) R. ALBRECHT, *Chim. Therap.*, 1973, p. 45.
([5]) J. DOCKX, *Synthesis*, 1973, p. 441.
([6]) H. D. DURST et L. LIEBESKIND, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 3271.
([7]) H. J. DOU, P. HASSANALY et J. METZGER, *J. Het. Chem.*, 14, 1977, p. 321.
([8]) A. W. HERRIOT et D. PICKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 2345.
([9]) D. G. MARKEES, *J. Org. Chem.*, 1966, p. 4253.
([10]) G. BUCKMANN, *Z. Chem.*, 1961, p. 84.
([11]) P. J. SCHEUER et F. WERNY, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5569.

Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences
pharmaceutiques et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cedex 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'oxazolines racémiques et optiquement actives à partir d'α-amino-alcools.* Note (*) de **Alain Guignard** et **Maurice Lamant,** présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'anhydride acétique sur les α-amino-alcools à OH tertiaire, conduit à des acétamido-alcools. Ceux-ci, traités par l'acide *p*-toluène sulfonique en milieu xylénique, se déshydratent en amides β-éthyléniques Z et E, cyclisés en oxazolines par H_2SO_4.

Dans le cas d'α-amino-alcools optiquement actifs, nous obtenons des oxazolines non racémisées.

The action of acetic anhydride on α-amino-alcohols with a tertiary OH, *leads to acetamido-alcohols. These, treated with p-toluenesulfonic acid in xylenic medium, dehydrate into* Z *and* E *β-ethylenic amides, cyclised into oxazolines with* H_2SO_4.

In the case of optically active α-amino-alcohols, we obtained non-racemised oxazolines.

Dans une publication antérieure (1), nous avons décrit une méthode de synthèse d'alcools α-aminés du type (II) issus des acides aminés correspondants (I) :

$HO_2C - \overset{*}{C}H(R)(NH_2)$ (I) $(R_1CH_2)_2C(OH) - \overset{*}{C}H(R)(NH_2)$ (II)

Selon que (I) est constitué par l'un des deux énantiomères possibles, ou par le mélange racémique de ceux-ci, l'amino-alcool (II) possède ou non une activité optique.

Des synthèses d'hétérocycles ont été décrites à partir d'amino-alcools (2), et en particulier celles (3) d'oxazolines de type V.

(V)

Gabriel [(4), (5), (6)] a obtenu les premiers termes. Puis Wenker (7) a préparé, avec de faibles rendements, quelques oxazolines par décomposition d'amides-alcools.

Fanta et Deutsch (8), puis McManus (9), accèdent à des oxazolines racémiques (V) par cyclisation d'amides β-éthyléniques.

$$CH_2=C(CH_3)-CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2C=C=O} CH_2=C(CH_3)-CH_2NH-COCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \text{2,5,5-triméthyl-oxazoline}\ (CH_3, CH_3, N, O, CH_3)$$

L'intérêt de ces hétérocycles s'est trouvé récemment accru à la suite des travaux de Meyers et coll. [(10) à (13)], qui ont montré la possibilité de réaliser des synthèses asymétriques induites, à partir d'une oxazoline énantiomètre (V) dotée d'un centre de chiralité. En employant

une méthode voisine de celle de McManus, nous avons préparé les oxazolines (V) par les réactions suivantes :

Quelle que soit la nature des groupements R et R_1 il se forme par déshydratation des amides-alcools (III), exclusivement les amides éthyléniques (IV).

1° Les amides-alcools (III) sont obtenus par action de l'anhydride acétique sur l'amino-alcool (II) dans le benzène. Le mélange est chauffé pendant 1 h à 60°, puis distillé. Dans certains cas, et selon le groupement R, on isole déjà une fraction plus volatile constituée par l'oxazoline (V) (tableau I).

TABLEAU I

Acetamides-Alcools (III)

R	R_1	É (°/p mm)	F°	n_D^t	Rdt (%) (III)	Rendement en oxazoline (V)
H	CH_3	$184/_{23}$	76	–	73	0
H	$n\ C_3H_7$	$169/_2$	–	$1,467^{19}$	91	0
H	C_6H_5	–	145	–	80	0
CH_3*	CH_3	$140/_1$	71	–	90	0
CH_3*	$n\ C_3H_7$	175/3	–	$1,465^{20}$	91	0
isoPr	CH_3	$158/_5$	–	$1,465^{17}$	75	6
isoPr	$n\ C_3H_7$	$162/_2$	–	$1,465^{19}$	44	45
isoBu*	CH_3	$159/_6$	–	$1,460^{20}$	77	6
$C_6H_5CH_2$*	CH_3	$207/_4$	–	–	67	13
$CH_3SCH_2CH_2$	CH_3	$170/_3$	72	$1,505^{20}$	84	0
$CH_3SCH_2CH_2$*	CH_3	$167/_2$	–	$1,505^{20}$	70	8

Nota : dans les 3 tableaux, les groupements marqués d'une * indiquent que l'amino-acide initial (I) était constitué par le seul énantiomètre (L) naturel.

2° Les acétamides alcools (III) ont été déshydratés par l'acide *p*-toluène sulfonique à l'ébullition du xylène, afin de pouvoir isoler les acétamides (IV). Après lavage à CO_3HNa, la phase organique est distillée.

On sépare ainsi l'oxazoline (V) et une fraction peu volatile, très visqueuse, cristallisant parfois au refroidissement, et dont la CPV fait apparaître deux pics très rapprochés qui ne correspondent ni à l'oxazoline (V) ni à l'amide-alcool initial (III).

Les spectroscopies infrarouge et RMN démontrent que cette fraction est un mélange des amides insaturés isomères (IV *a*) et (IV *b*) (tableau II).

TABLEAU II

Acétamides éthyléniques (IV)

R	R_1	É (°/*p* mm)	Rdt (%) (IV)	Rendement en oxazoline
H	CH_3	$114/_{16}$	55	22
H	*n* C_3H_7	151/2	33	57
CH_3*	CH_3	$119/_2$	20	54
CH_3*	*n* C_3H_7	$151/_2$	61	26
iso-Pr	CH_3	$130/_3$	36	39
iso-Pr	*n* C_3H_7	$144/_2$	50	45
iso-Bu*	CH_3	–	0	95
$C_6H_5CH_2$*	CH_3	$175/_2$	38	40
$CH_3SCH_2CH_2$	CH_3	$166/_4$	8	78
$CH_3SCH_2CH_2$*	CH_3	$166/_4$	62	23

$$(H)(R_1)C{=}C(CH_2R_1)\overset{*}{C}H(R)-NH-C(=O)-CH_3 \quad (IVa)\ (Z)$$

$$(R_1)(H)C{=}C(CH_2R_1)\overset{*}{C}H(R)-NH-C(=O)-CH_3 \quad (IVb)\ (E)$$

3° Les amides éthyléniques (IV) traités 1 h à 45-50°C par l'acide sulfurique concentré, se cyclisent facilement et conduisent alors aux oxazolines (V) :

Après neutralisation par la soude concentrée, on extrait l'oxazoline à l'éther et distille. Les rendements sont généralement excellents. La pureté des oxazolines a été contrôlée par CPV, et leur structure confirmée par spectroscopie de RMN.

Dans la molécule d'oxazoline (V), l'atome de carbone porteur du groupement R est asymétrique. Nous avons constaté qu'à partir d'un amino-alcool (II) chiral non racémique, il était possible d'isoler finalement une oxazoline (V) dans laquelle l'activité optique est conservée. Ceci confirme la structure allylique des amides (IV) (tableau II).

TABLEAU III

Oxazolines (V)

R	R_1	É (°/*p* mm)	n_D^{20}	Rdt (%)	$[\alpha]_D^{20}$ ($CHCl_3$)
H	CH_3	$63/_{16}$	1,4377	70	0
H	*n* C_3H_7	$85/_3$	1,4438	88	0
CH_3*	CH_3	$66/_{10}$	1,4412	75	−72,5*
CH_3*	*n* C_3H_7	$117/_{12}$	1,4470	82	−65°
iso-Pr	CH_3	$64/_3$	1,4462	70	0°
iso-Pr*	CH_3	$88/_{16}$	1,4467	82	−64°
iso-Pr	*n* C_3H_7	$104/_3$	1,4515	86	0
iso-Bu*	CH_3	$90/_{14}$	1,4460	95	−85°
$C_6H_5CH_2$*	CH_3	$132/_2$	1,5130	50	−69°
$CH_3SCH_2CH_2$	CH_3	$114/_3$	1,4862	78	0
$CH_3SCH_2CH_2$*	CH_3	$114/_3$	1,4855	70	−48,5°

La pureté énantiométrique des oxazolines que nous avons isolées a été contrôlée par RMN en utilisant comme réactif de glissement chiral le | tris- | (trifluorométhyl hydroxyméthylène)-*d*-camphorato | europium III |. On n'observe pas de racémisation même partielle au cours du passage de l'amino-alcool (II) à l'oxazoline (V).

Dans une mise au point récente ([14]), Meyers et Mihelich, généralisent une méthode de synthèse asymétrique induite, dont le point de départ est une oxazoline chirale obtenue par un procédé difficile à généraliser.

Ceci souligne l'importance de pouvoir accéder rapidement à ce type de molécules, et par là-même l'intérêt de la méthode que nous avons décrite, qui maintient un centre de chiralité inaltéré.

Des essais de synthèse asymétrique à partir des oxazolines chirales obtenues sont actuellement en cours.

Les spectres infrarouges et les chromatogrammes ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Tours, respectivement sur « Infracord 237, Perkin-Elmer » et « Girdel 3000 », et les spectres de RMN au laboratoire de Synthèse et Électrochimie organiques de l'Université catholique d'Angers.

(*) Séance du 11 juillet 1977.

(1) M. Lamant et A. Guignard, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 123.
(2) M. Chanon, F. Chanon et J. Metzger, *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.*, 1974, p. 425.
(3) P. Allen et J. Ginos, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2759.
(4) S. Gabriel, *Ber.*, 22, 1889, p. 2220.
(5) S. Gabriel et G. Eschenbach, *Ber.*, 30, 1897, p. 2294.
(6) S. Gabriel et J. Colman, *Ber.*, 47, 1914, p. 1871.
(7) H. Wenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1079.
(8) P. E. Fanta et A. S. Deutsh, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 72.
(9) S. P. McManus, J. T. Carroll et P. M. Grohse, *Org. Prep. and Proc.*, 1, (3), 1969, p. 183.
(10) A. I. Meyers, G. Knaus et K. Kamata, *J. amer. chem. Soc.*, 96, 1974, p. 268.
(11) A. I. Meyers et K. Kamata, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 1603.
(12) A. I. Meyers et K. Kamata, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 2290.
(13) A. I. Meyers et G. Knaus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 6508.
(14) A. I. Meyers et E. D. Mihelich, *Angew. Chem.*, 15, 1976, p. 270.

M. L. :
Équipe de Recherche C.N.R.S. n° 14,
Université catholique de l'Ouest,
B. P. n° 808,
49005 *Angers Cedex;*

A. G. :
Laboratoire d'Énergétique chimique
et électrochimique,
Faculté des Sciences,
Parc Grandmont,
37200 *Tours.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'addition du ditertiobutyl-zinc aux composés acétyléniques vrais*. Note (*) de **Gilles Courtois** et **Léone Miginiac,** présentée par M. Henri Normant.

Le ditertiobutyl-zinc s'additionne à la triple liaison des composés acétyléniques vrais $HC \equiv C-R$, en opérant à reflux du tétrahydrofuranne; la réaction conduit avec de bons rendements uniquement au composé éthylénique $(CH_3)_3C-CH=CH-R$ (*cis* et *trans*), les proportions *cis/trans* variant notablement selon le substrat considéré.

Ditertiobutyl-zinc adds easily on the acetylenic bond of terminal acetylenic compounds $HC \equiv C-R$, *by heating during several hours in refluxing tetrahydrofuran. This addition leads with good yields only to ethylenic compounds* $(CH_3)_3C-CH=CH-R$ (cis *and* trans).

Nous avons récemment montré que le ditertiobutyl-zinc, préparé selon [1], [2] et [3], par la réaction d'échange

$$2\,(CH_3)_3C-MgCl+ZnCl_2 \xrightarrow{\text{éther}} [(CH_3)_3C]_2Zn+MgCl_2$$

s'additionnait aisément à la triple liaison d'énynes conjugués variés [4], par exemple :

$$HC\equiv C-CH\overset{t}{=}CH-CH_2OH+3\,[(CH_3)_3C]_2Zn$$

$$\xrightarrow[\text{24 h à 35°C}]{\text{éther}} (CH_3)_3C-CH\overset{c}{=}CH-CH\overset{t}{=}CH-CH_2OH, \qquad \text{Rdt } 45\ \%.$$

Cette réaction est régiosélective puisque l'addition du groupement tertiobutyle a toujours lieu sur le carbone acétylénique terminal et elle est stéréosélective, puisqu'on observe dans tous les cas un stéréochimie *cis* au niveau de la liaison éthylénique formée (processus de *trans*-addition).

Nous avions alors constaté que dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées ci-dessus les composés acétyléniques vrais tels que l'octyne-1 et l'alcool propargylique ne réagissaient pas; il en a été de même en opérant par chauffage du milieu réactionnel, pendant 48 h à reflux de l'éther.

Dans ce travail, nous nous sommes donc proposé, en recherchant de nouvelles conditions expérimentales, de réaliser l'addition du ditertiobutyl-zinc aux composés acétyléniques vrais. Nos essais ont été effectués sur les substrats suivants :

$HC\equiv C-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$ **1**,

$HC\equiv C-CH_2OH$ **2**,

$HC\equiv C-CH_2-CH_2OH$ **3**,

$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2OH$ **4**,

$CH_3-C\equiv C-CH_2OH$ **5**,

$HC\equiv C-CH_2-O-C_4H_9$ **6**,

$HC\equiv C-CH_2-O-$(tétrahydropyrannyl-2) **7**,

$$HC\equiv C-CH_2-CH_2-O-\text{(tétrahydropyranyle)} \quad \mathbf{8},$$
$$HC\equiv C-CH_2-NH-C_2H_5 \quad \mathbf{9},$$
$$HC\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2 \quad \mathbf{10}.$$

Examen des résultats. — Nous avons constaté qu'en opérant non plus dans l'éther, mais au sein du tétrahydrofuranne, et en chauffant le milieu réactionnel pendant 24 ou 48 h à reflux de ce solvant, l'addition du ditertiobutyl-zinc sur la triple liaison des composés acétyléniques vrais a lieu, avec des rendements variant de 30 à 65 % selon les cas étudiés (*voir* tableau) :

$$HC\equiv C-R+3\,[(CH_3)_3C]_2Zn \xrightarrow{THF} \underset{\mathbf{A}}{(CH_3)_3C(H)C=C(R)(H)} + \underset{\mathbf{B}}{(CH_3)_3C(H)C=C(H)(R)}.$$

Tableau

$HC\equiv C-R$		Addition à 20°C au sein du THF, puis	Rdt global	A %	B %
$HC\equiv C-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$	1	48h à 65°C	40 %	55	45
$HC\equiv C-CH_2OH$	2	72h à 35°C	5 %	15	85
		24h à 65°C	30 %	15	85
		48h à 65°C	65 %	12	88
$HC\equiv C-CH_2-CH_2OH$	3	48h à 65°C	40 %	60	40
$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2OH$	4	48h à 65°C	42 %	65	35
$CH_3-C\equiv C-CH_2OH$	5	48h à 65°C	0 %		
$HC\equiv C-CH_2-OC_4H_9$	6	48h à 65°C	20 %*	54	46
$HC\equiv C-CH_2-O-$(tétrahydropyranyle)	7	48h à 65°C	30 %*	35	65
$HC\equiv C-(CH_2)_2-O-$(tétrahydropyranyle)	8	48h à 65°C	40 %	62	38
$HC\equiv C-CH_2-NH-C_2H_5$	9	48h à 65°C	40 %	60	40
$HC\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2$	10	48h à 65°C	43 %	35	65

* Rendements faibles par suite de l'intervention de réactions secondaires, notamment la réaction de substitution.

La réaction est régiosélective puisque l'addition du groupement tertiobutyle ne s'effectue que sur le carbone acétylénique terminal; par contre, la réaction n'est pas stéréosélective : elle conduit en effet à un mélange des deux structures **A** et **B**, résultant respectivement d'une *trans-* et d'une *cis*-addition. Les proportions de **A** et **B** dans le mélange varient nettement selon le composé acétylénique considéré, le produit **B** (*cis*-addition) étant prépondérant lorsque l'encombrement stérique est important à proximité de la triple liaison:

— soit à cause de la présence d'un groupement fonctionnel volumineux (cas de l'éther tétrahydropyrannylé α-acétylénique **7**, comparativement au cas des éthers-oxydes **6** et **8**);

— soit par suite de la métallation d'un groupement fonctionnel en α de la triple liaison (cas de l'alcool α-acétylénique **2**, comparativement au cas des alcools β-acétylénique **3** et γ-acétylénique **4**).

A noter que l'amine secondaire α-acétylénique **9** ne semble pas faire intervenir ce phénomène, vraisemblablement parce qu'elle est beaucoup plus difficile à métaller par le ditertiobutyl-zinc qu'un alcool primaire.

Enfin, la réaction d'addition mise en évidence ici n'a plus lieu dans le cas d'un composé α-acétylénique substitué tel que l'alcool **5**.

CONCLUSION. — Le ditertiobutyl-zinc s'additionne aisément à la triple liaison des composés acétyléniques vrais, en opérant au reflux du tétrahydrofuranne; la réaction est régiosélective, mais n'est pas stéréosélective, puisqu'on obtient un mélange des deux structures isomères résultant d'une *cis-* et d'une *trans*-addition.

Nous poursuivons l'étude de cette réaction d'addition et de son extension au cas d'autres substrats insaturés.

Remarque. — La structure de tous les composés obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 11 juillet 1977.

(¹) M. H. ABRAHAM, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4130.
(²) J. BOERSMA et J. G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.*, 9, 1967, p. 1.
(³) H. LEHMKUHL et O. OLBRYSCH, *Liebigs Ann. Chem.*, 1975, p. 1162.
(⁴) J. AUGER, G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *J. Organometal. Chem.*, 133, 1977, p. 285.

Laboratoire de Synthèse organique, Groupe de Recherches de Chimie organique, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'organomagnésiens sur des sels d'ammonium allyliques catalysée par des sels cuivreux* [1]. Note (*) de **Monique Commerçon-Bourgain, Jean F. Normant** et **Jean Villieras,** présentée par M. Henri Normant.

Les organomagnésiens réagissent sur les sels d'ammonium quaternaires allyliques dans le THF. La catalyse par Cu(I) est efficace dans quelques cas qui sont précisés.

Organomagnesium reagents react with quaternary allyl ammonium salts in THF. Catalysis by Cu (I) *is only efficient in a few cases.*

Dans le cadre de nos travaux sur la substitution de groupes hétéroatomiques, situés en position allylique, par les organomagnésiens en présence de sel de cuivre, nous avons envisagé les groupes nucléofuges OR [2], SR, SR_2^+ [3], OPO $(OR)_2$ [4]. Nous décrivons ici le cas des sels d'ammonium allyliques.

TABLEAU

$$R\text{-}CH=CH\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{N}Et_3,\ \overset{-}{Br} + R'MgCl \xrightarrow[\text{mode b: THF-5\%CuBr}]{\text{mode a: THF}} \underset{\mathbf{1}}{RCH=CH\text{-}CH_2R'} + \underset{\mathbf{2}}{RCH(R')\text{-}CH=CH_2}$$

R	R'	Mode	Rdt global %	1%	2%
H	Hept	b	92	—	—
CH_3	Hept	a	89	87	13
CH_3	Hept	b	91	87	13
CH_3	Ph	a	0	—	—
CH_3	Ph	b	95	89	11
CH_3	$PhCH_2$	a	65	95	5
CH_3	$PhCH_2$	b	92	93	7
Ph	Et	a	23	100	0
		b	30	100	0
CH_3	nOct-C(=CH$_2$)-	b	90	100	0
R-CH= : $(CH_2)_5C=$	iPr	b	66	100	0
"	tBu	b	61	100	0
"	$CH_3\text{-}CH=CH\text{-}CH_2$	b	75	100	0(a)
"	$CH_2=CH$	b	63	100	0
"	HC≡C-	b	0		
"	HC≡C-CH_2	b	<15		

a) **1** : R' primaire 94%, R' secondaire 6%

Quelques exemples particuliers de réaction entre un sel d'ammonium quaternaire allylique et un réactif organomagnésien sont décrits [(5), (6)]. Kharasch et coll. ont montré l'influence de sels de fer et surtout de cobalt (7) sur ce type de réaction. Notre étude a pour but de préciser si la présence du Cu (I) en quantité catalytique a une influence sur : (i) la vitesse de la réaction et (ii) le taux de transposition allylique.

Nos résultats sont regroupés dans le tableau.

Les réactions sont terminées en 1 h à 20°C après mélange des réactifs à −30°C. Il apparaît que dans de nombreux cas, l'influence de Cu (I) est peu sensible tant à l'égard de la vitesse, que du taux de transposition, lorsqu'on considère un magnésien chloré utilisé au sein du THF. Rappelons que les sels d'ammonium quaternaires allyliques sont généralement considérés comme inertes à l'égard des magnésiens dans l'éther (8). La catalyse par Cu (I) n'est absolument nécessaire que dans le cas du magnésien aromatique et améliore nettement le rendement avec un magnésien benzylique. La réaction de type SN_2 est toujours très majoritaire avec le sel de crotylammonium, et exclusive avec le dérivé allylique bisubstitué (cyclohexylidène). Des structures très variées du groupe R dans RMgX peuvent être utilisées, à l'exclusion des acétylures magnésiens [avec ou sans Cu (I)]. La réaction a été étendue au cas d'un bromure de triéthylpropargylammonium avec un rendement modeste :

$$HC \equiv C - CH_2 - \overset{+}{N}Et_3 , \; Br^- + C_7H_{15}MgCl$$

$$\xrightarrow[THF]{5\,\%\,CuBr} \underset{87}{C_8H_{17}C \equiv CH} + \underset{13}{C_7H_{15} - CH = C = CH_2} \; 31\,\%.$$

La catalyse étudiée ici présente donc un intérêt synthétique moindre que celle qu'on observe avec des substrats $>C = \underset{|}{C} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - Z$ [$Z = OR, SR, SR_2^+, OPO(OR)_2$], dans la mesure où les organomagnésiens sont eux-mêmes très réactifs dans le THF. Elle pourrait présenter de l'intérêt pour des hétérocycles azotés porteurs d'un azote quaternaire allylique.

(*) Séance du 11 juillet 1977.

(1) La Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Contrat 76-7-03-48) et le Centre national de la Recherche scientifique nous ont financièrement aidés.

(2) A. Commerçon, M. Bourgain, M. Delaumeny, J. F. Normant et J. Villieras, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3837.

(3) Y. Gendreau, J. F. Normant et J. Villieras (soumis pour publication).

(4) M. Commerçon Bourgain, J. F. Normant et J. Villieras, *J. Chem. Research* (sous presse).

(5) H. R. Snyder, E. L. Eliel et R. E. Carnahan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 970.

(6) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova et L. S. Shilovtseva, *Izvest. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk.*, 1961, p. 1982; C.A. 56, 1962, p. 10185.

(7) M. S. Kharasch, G. H. Williams et W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 937.

(8) K. Nützel, *Methoden der organischen Chemie*, Houben Weill, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1973, 13/2 A, p. 352.

Laboratoire de Chimie
des Organoéléments,
Université Pierre-et-Marie-Curie, L.A. 239,
Tour 44,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de micro-émulsions en microscopie électronique par la méthode congélation-fracture.* Note (*) de **Jacques Biais, Michel Mercier, Pierre Lalanne, Bernard Clin, Anne-Marie Bellocq** et **Bernard Lemanceau,** transmise par M. Adolphe Pacault.

L'observation en microscopie électronique de répliques obtenues sur des micro-émulsions montre l'existence de structures micellaires sphériques en général, et lamellaires dans des micro-émulsions riches en mélange actif. Ces résultats sont rapprochés de celui obtenu sur une émulsion.

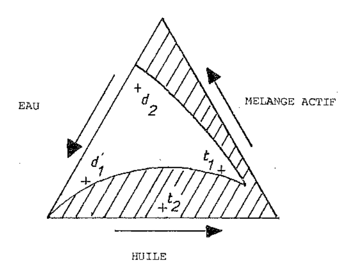
Electron microscopy of replicas of microemulsions has shown in most cases evidence of spherical micellar structures. Lamellar structures could also be seen in samples with a high content of surfactant and co-surfactant. These results were compared with those obtained from an emulsion in the same conditions.

Les micro-émulsions sont, depuis quelques années, l'objet d'études nombreuses; la littérature à leur sujet est abondante [([1]) à ([10])]. Le modèle le plus souvent évoqué pour ces systèmes est extrapolé de celui des solutions micellaires eau-tensioactif, par exemple; la micro-émulsion est constituée d'une « phase discontinue » (ensemble de micelles sphériques) en équilibre avec une phase continue. La stabilité des micro-émulsions est liée à une grande dynamique moléculaire [([7]), ([11]), ([12])]. Cette propriété n'est certainement pas étrangère aux difficultés rencontrées lors de l'étude de ces systèmes et de nombreuses questions restent posées quant au modèle même : la structure est-elle uniquement micellaire sphérique ? monodisperse ? de quelle façon s'opère la transition micro-émulsion eau dans l'huile-micro-émulsion huile dans l'eau ? Afin d'apporter un élément de réponse à ces questions, nous avons utilisé les possibilités de la microscopie électronique et donnons, ici, un résumé de nos premiers travaux. A la technique de marquage déjà utilisée [([6]), ([14])] nous avons préféré la méthode ci-dessous.

TECHNIQUE ET APPAREILLAGE. — On observe au microscope électronique un film de carbone préombré ou réplique, épousant exactement le relief d'une surface vierge obtenue par fracture de l'échantillon congelé [([15]), ([16]), ([17])]. Les échantillons sont préparés selon la méthode de Moor ([16]) modifiée. Un film de micro-émulsion ou d'émulsion épais d'environ 100 μm est réalisé entre deux porte-objet de cuivre plans. L'ensemble est immergé, pendant 1 s, dans du fréon-22 refroidi par de l'azote liquide. L'un des porte-objet supportant le film est transféré sous azote liquide dans une installation de cryodécapage « Balzers Baf 301 ». La fracture et la réplique sont effectuées dans des conditions classiques sans décapage [([16]), ([17])]. Les répliques, ainsi constituées, sont lavées plusieurs fois dans l'eau bidistillée et observées avec un microscope électronique « Siemens Elmiskop I ».

LES SYSTÈMES ÉTUDIÉS. — Ils sont composés d'eau, d'une huile (toluène ou dodécane) et d'un mélange actif composé de 1/3 de dodécylsulfate de sodium (S.D.S.) et de 2/3 d'alcool (butanol ou pentanol). Au toluène est associé le butanol; le système est appelé *t*. Au dodécane est associé le pentanol, le système est appelé *d*. Le diagramme d'existence de micro-émulsion (non hachuré) est très voisin pour ces deux systèmes, il est schématisé sur la figure suivante

(pourcentage en poids). Les points d_1, d_2, t_1 et t_2 représentent les compositions des micro-émulsions et de l'émulsion étudiées.



RÉSULTATS ET COMMENTAIRES. — Les images reproduites sur les planches I et II suggèrent les commentaires suivants :

l'émulsion. — Les clichés obtenus avec l'émulsion (*fig.* 1) sont extrêmement nets et permettent de discerner deux types de domaines (huile et eau) séparés par des interfaces bien délimités (certainement en relation sur une tension interfaciale forte). Les divers domaines ont des tailles et des formes très variées. L'étude en RMN de cette émulsion, publiée par ailleurs ([11]) montre, en raison de la largeur importante des raies, que les domaines sont en réorientation lente (réorganisation lente vers la démixtion);

les microémulsions. — Les résultats obtenus ici sont fort différents des précédents :

— l'ensemble des clichés révèle l'existence, aux compositions étudiées, de structures micellaires sphériques (*fig.* 2, 3, 4). Les micro-émulsions apparaissent comme un système dense de micelles monodisperses avec agrégats de micelles élémentaires;

— la taille des micelles peut être estimée à quelques centaines d'angströms. Cependant, le contour des objets est peu net. Il est vraisemblable (à l'opposé des liposomes ([18]) et même de l'émulsion) que dans le cas d'une micro-émulsion eau dans l'huile, par exemple, l'interface est énergétiquement peu différenciée de l'huile (interpénétration huile-chaîne du tensioactif). Les objets dégagés par la fracture sont certainement des micelles enrobées d'huile. Dans ces conditions, l'estimation de la taille des micelles est ici difficile;

— dans la région riche en mélange actif, la structure apparaît plus complexe; il existe aussi des structures de type lamellaire (*fig.* 5). Ce résultat est en accord sur des hypothèses que nous avons faites par ailleurs ([13]), la proportion importante de mélange actif (molécules amphiphiles) favorise la formation de ce type de structure certainement en équilibre (dynamique) avec des structures globulaires (*fig.* 4).

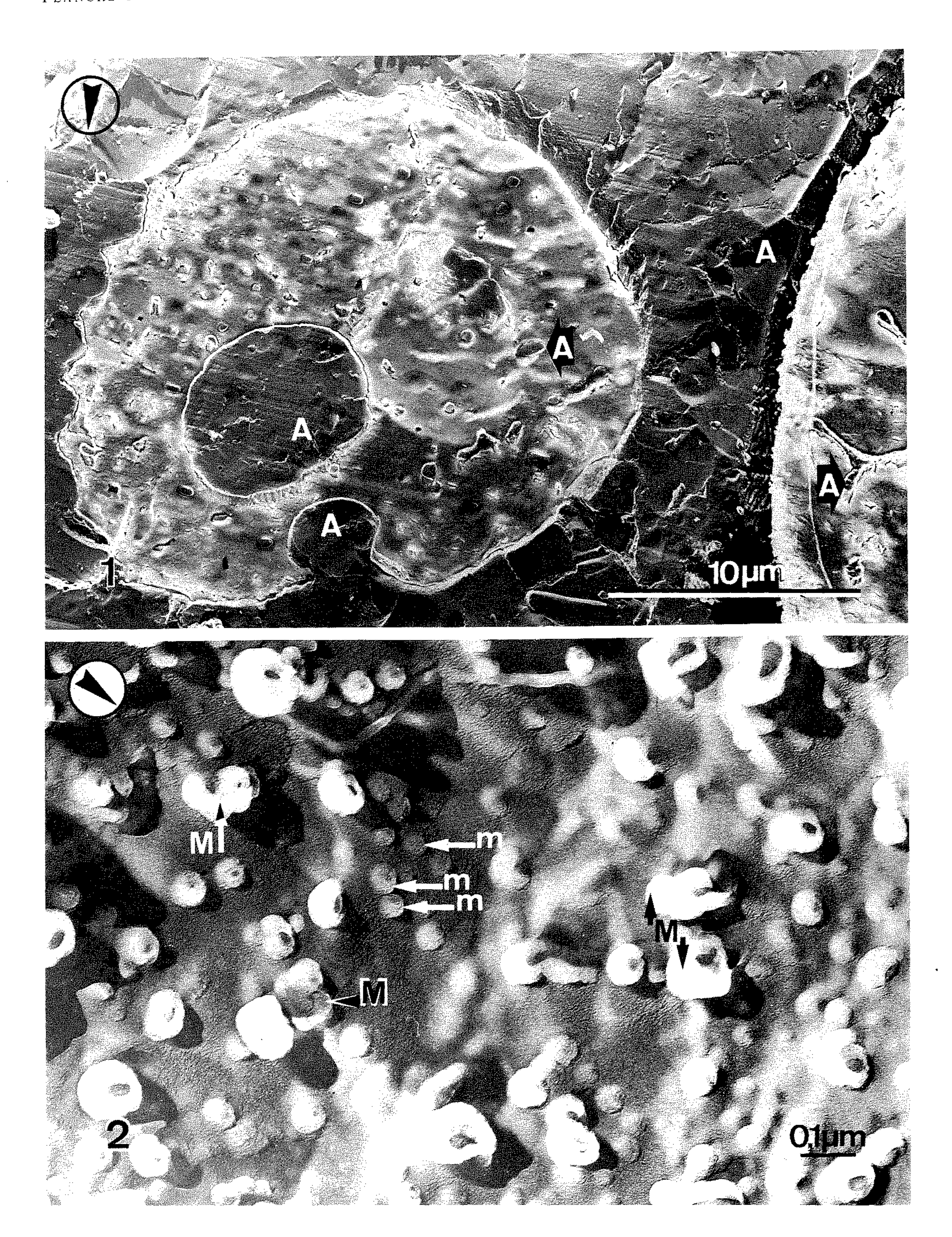
EXPLICATION DES PLANCHES

Les cinq micrographies présentées sont des tirages photographiques négatifs. L'identification des systèmes représentés fait référence au diagramme inclu dans le texte. Les flèches cerclées indiquent la direction de l'ombrage.

Planche I

Fig. 1. — Émulsion t_2. Afin de mettre en évidence la variété de forme et de taille des deux domaines, l'un des deux est repéré par la lettre A.

Fig. 2. — Micro-émulsion t_1; *m*, micelles élémentaires; M, agrégats de micelles.


A
A
A
A
A
1
10 µm
M
m
m
m
M
M
2
0,1µm

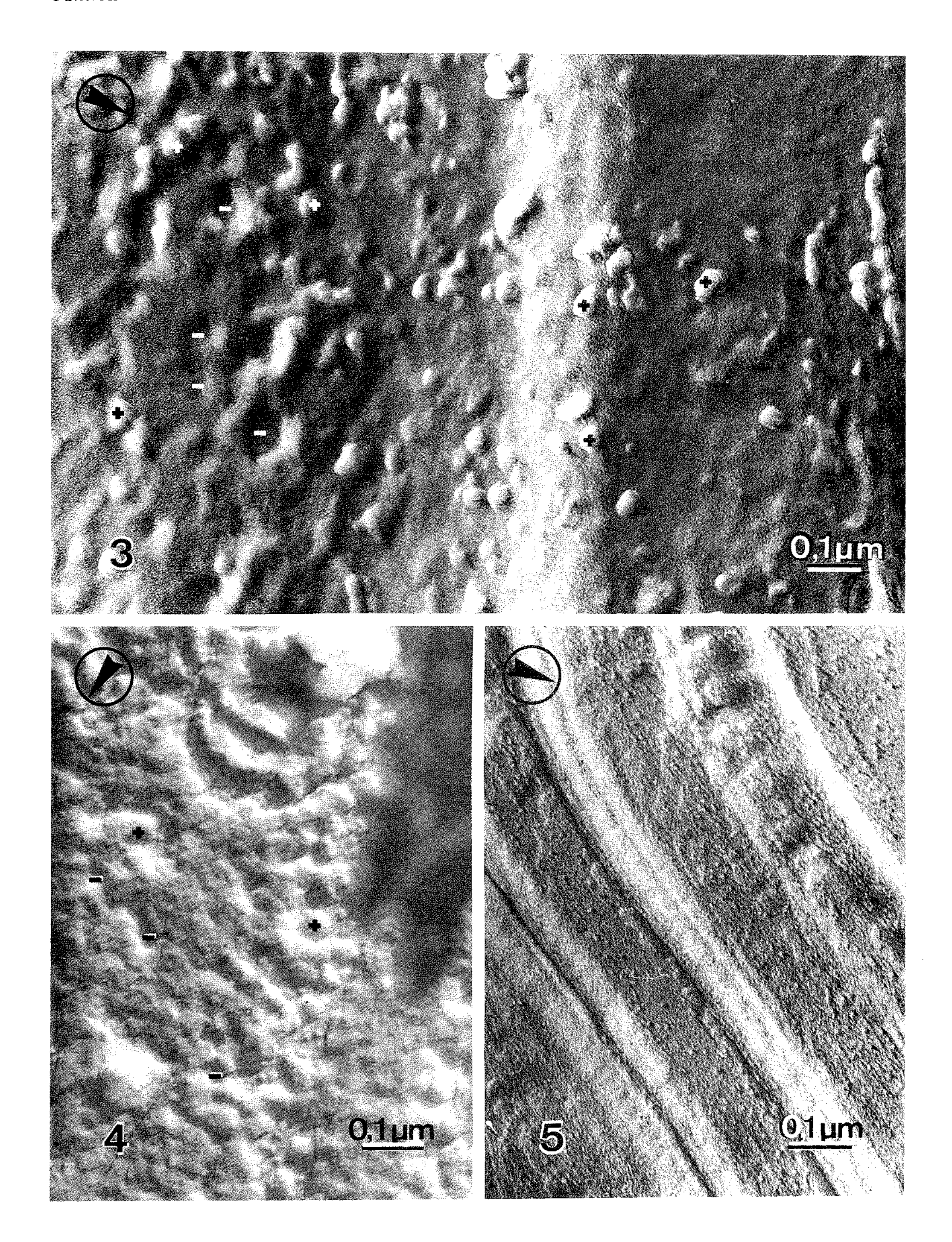

3
0,1µm
4
0,1µm
5
0,1µm

Planche II

Micro-émulsion *d*; +, relief positif; –, relief négatif.

Fig. 3. – Micro-émulsion d_1. Noter que le relief des structures globulaires apparaît tantôt positif, tantôt négatif.

Fig. 4 et 5. – Micro-émulsion d_2. Aspects globulaire et lamellaire.

Outre l'intérêt que nous semblent présenter ces premiers résultats, ils montrent que la technique utilisée ici doit permettre de répondre à nombre de questions concernant les structures des micro-émulsions et leurs modifications. Des études sont actuellement mises en œuvre qui feront l'objet de publications plus approfondies.

Ce travail a été fait dans le cadre d'un contrat passé entre le Centre de Recherche Paul-Pascal et la Société nationale Elf Aquitaine.

L'idée de ce travail revient à M. Bothorel.

(*) Séance du 18 juillet 1977.

(1) M. Bavière, *Rev. Inst. français du Pétrole*, janvier-févier 1974, vol. XXIX n° 1.
(2) K. Shinoda et S. Friberg, *Advances in Colloid and Interf. Sc.*, 1975, p. 281-300.
(3) J. H. Schulman, R. Matalon et M. Cohen, *Disc. Farad. Soc.*, 11, 1951, p. 117.
(4) J. H. Schulman et D. P. Riley, *J. Colloid. Sc.*, 3, 1948, p. 313.
(5) D. O. Shah et R. M. Hamlin Jr., *Science*, 171, Feb., 1971, p. 483.
(6) W. Stokenius, J. H. Schulman et L. Prince, *Kolloid Z*, 169, 1960, p. 170.
(7) G. Gillberg, H. Lehtinen et S. Friberg, *J. colloid and Int. Science*, 33, n° 1, 1970, p. 40.
(8) D. O. Shah, A. Tamjeedi, J. W. Fallo et R. D. Walker Jr., *A.I.C.H.E. Journal*, 18, 6, 1972, p. 1116.
(9) E. Ruckenstein et J. C. Chi, *J. Chem. Soc.*, 72, part 10, 1975, p. 1690.
(10) A. Graciaa, J. Lachaise, A. Martinez, M. Bourrel et C. Chambu, *Comptes rendus*, 282, série B, 1976, p. 547.
(11) J. Biais, B. Clin, P. Lalanne et B. Lemanceau, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(12) J. R. Hansen, *J. of Phys. Chem.*, 78, n° 3, 1974, p. 256.
(13) P. Lalanne, J. Biais, B. Clin et B. Lemanceau, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(14) J. H. Schulman, W. Stoeckenius et L. Prince, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1577.
(15) R. L. Steere, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 45.
(16) H. Moor, *Z. Zell forsch. Mikr. Anat.*, 62, 1964, p. 546.
(17) M. Mercier, A. Boisselier et F. Caralp, *J. Microscopie*, 18, n° 2, 1973, p. 253.
(18) P. P. da Silva et D. Branton, *J. Cell. Biol.*, 45, 1970, p. 598.

J. B., P. L., B. C., A.-M. B. et B. L. :
Centre de Recherche Paul-Pascal,
Domaine universitaire,
33405 *Talence Cedex;*
Centre de Microscopie électronique,
Université de Bordeaux-I,
33405 *Talence Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Optimisation d'équations cinétiques à deux paramètres, Application à l'analyse cinétique de deux réactions simultanées.* Note (*) de **Michel Jorda** et **Tivadar Kikindai,** présentée par M. Paul Laffitte.

Une application d'un calcul d'optimisation d'équations cinétiques, développé dans une précédente Note, est présentée. Il est montré que dans certains cas, on peut, à partir de la courbe cinétique globale, calculer les paramètres de vitesse respectifs de deux réactions simultanées. Cet exposé est illustré par l'étude de la dissolution d'un solide en poudre.

An application of the optimisation calculation on kinetic equations which was developed in a previous paper, is presented. It is shown that in some cases and for some types of equations frequently met in chemistry, the respective rate parameters of two simultaneous reactions can be calculated from the overall kinetic curve. Conversely, knowing the rate parameters, one can derive the contribution of each reaction to the observed process. One example illustrates this statement: the dissolution of a powder made of particles of two different sizes.

Nous avons présenté dans une précédente publication ([1]) une méthode de calcul permettant de rechercher les valeurs des paramètres n et k (notés n_{opt} et k_{opt}) pour lesquelles l'équation cinétique

(1) $$dx/dt = k(1-x)^n$$

représente le mieux un phénomène physique ou chimique sensé obéir à une loi de cette forme. La méthode décrite peut être étendue à l'étude de phénomènes complexes, composés de deux phénomènes simples supposés régis chacun par une loi du type (1). La présente publication est une illustration de cette extension, un exposé plus complet sera développé dans le document ([2]). La publication ([1]) donne cependant le détail complet de la méthode de calcul.

Soit un phénomène dont la cinétique est représentée par la fonction $x(t)$ et supposons que cette fonction est solution du système

(2) $$\begin{cases} x(t) = A_1 x_1(t) + A_2 x_2(t), \\ dx_1/dt = k_1(1-x_1)^n, \\ dx_2/dt = k_2(1-x_2)^n, \\ 1 = A_1 + A_2 \end{cases}$$

(on suppose les coefficients A_i normés) dans lequel n est supposé connu. L'équation cinétique $x(t)$ dépend de quatre paramètres : A_1, A_2, k_1 k_2. Nous nous proposons de déterminer :

— soit les paramètres de vitesse k_1 et k_2 des cinétiques composantes, connaissant leur pondération A_1 et A_2, à partir d'une courbe cinétique expérimentale du phénomène global;

— soit la pondération A_1 et A_2 des phénomènes composants dans le phénomène global, connaissant leur paramètre de vitesse respectif k_1 et k_2.

La recherche des deux paramètres inconnus repose sur l'approximation de la fonction $x(t)$, solution du système (2) par une fonction solution de l'équation (1). On peut alors déduire des valeurs n_{opt} et k_{opt} obtenus pour la courbe expérimentale à l'aide de notre

programme d'optimisation, la valeur de k_1 et k_2, connaissant A_1 et A_2 (ou l'inverse). Cela suppose que l'on ait tracé au préalable les courbes caractéristiques $k_2/k_1 = f(n_{opt})$ et $k_{opt}/\overline{k} = g(n_{opt})$ où $\overline{k} = 1/2\,(k_1 + k_2)$ à partir de simulations numériques.

La figure 1 représente les courbes $k_2/k_1 = f(n_{opt})$ pour cinq valeurs de n et la figure 2 les courbes $k_{opt}/\overline{k} = g(n_{opt})$, obtenues à partir de simulations. Dans ce cas, nous avons fixé $A_1 = A_2 = 1/2$. On pourrait de même tracer les courbes caractéristiques $A_1 = k(n_{opt})$ pour k_1 et k_2 fixés afin de déduire la pondération en réactions composantes ([2]). En toute généralité, l'exposant cinétique (ordre) n, supposé connu, peut ne pas être le même pour les deux réactions composantes. Il suffit de tracer au préalable les courbes caractéristiques adaptées au cas étudié.

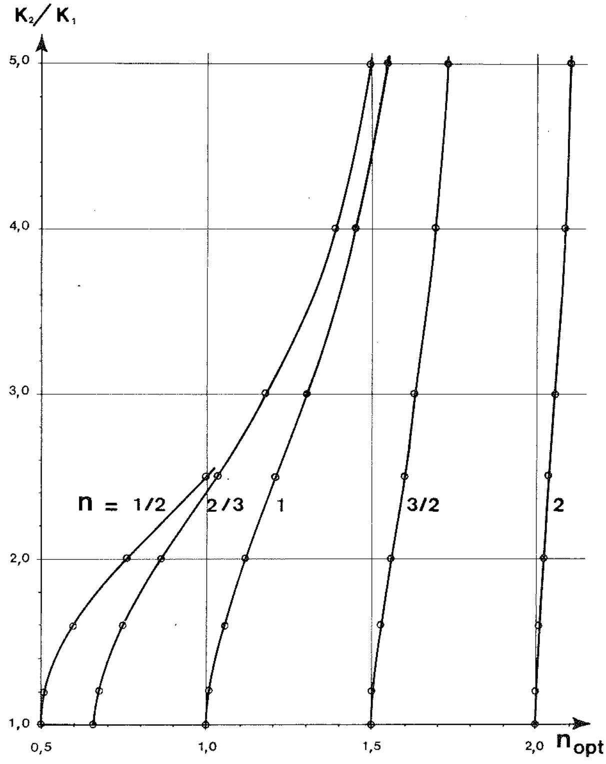


Fig. 1. — Courbes caractéristiques liant l'exposant optimal d'une cinétique composée au rapport k/k_2 des paramètres de vitesse des cinétiques composantes. Ces courbes ont été obtenues par simulation pour différentes valeurs de l'exposant des cinétiques composantes (pondération $A_1 = A_2 = 1/2$).

L'approximation de la fonction $x(t)$ par une solution de l'équation (1) n'est pas toujours correcte. Il est facile, dans chaque cas étudié, de juger de la possibilité d'application de la méthode et de sa précision, en construisant le réseau de courbes caractéristiques. Dans l'exemple décrit plus haut ($A_1 = A_2 = 1/2$), on constate que :

— l'approximation n'est acceptable que pour k_2/k_1 inférieur à 2,5 si n vaut 1/2 et que pour k_2/k_1 inférieur à 5 pour n compris entre 2/3 et 2;

— on ne peut déduire le rapport k_2/k_1 de l'exposant n_{opt} de la courbe expérimentale que si ce rapport a une influence suffisante sur la valeur de n_{opt}. On voit sur la figure 2 que n doit être inférieur à 2.

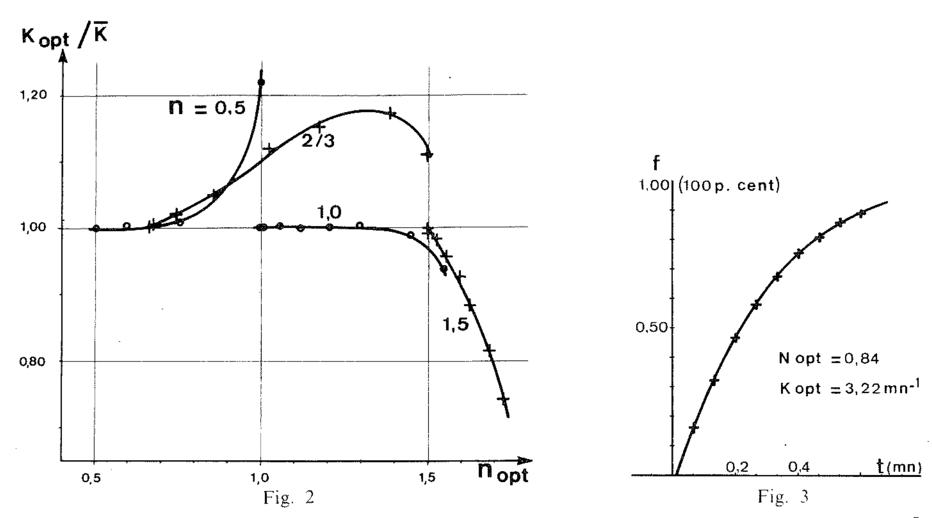


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Courbes caractéristiques liant l'exposant optimal d'une cinétique composée au rapport $k_{opt}/\bar{k}$ (paramètre de vitesse optimal de la cinétique composée/moyenne des paramètres de vitesse des cinétiques composantes). Simulation pour $A_1 = A_2 = 1/2$.

Fig. 3. — Courbe cinétique de dissolution de 10 g de sulfate de cuivre et traitement numérique (deux tailles de particules).

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de la dissolution de substances cristallisées ($CuSO_4$, 5 H_2O) dans l'eau, en réacteur agité. On peut montrer [(3), (2)] que la dissolution de particules de même taille, assimilables à des sphères ou des cubes peut être représentée par l'équation $dx/dt = k(1-x)^{2/3}$ où x est la fraction dissoute. Lors de la dissolution d'un mélange de particules de deux tailles différentes, nous sommes en présence d'une réaction composée. On peut déduire de la courbe cinétique de dissolution les paramètres de vitesse k_1 et k_2 de chaque fraction granulométrique si leur masse totale respective est connue. La figure 3 représente la courbe cinétique de dissolution d'un mélange de 10 g de sulfate de cuivre et son traitement numérique. Ce mélange comprend deux fractions granulométriques de même masse (5 g), notées « 29 » et « 32 » d'après le n° AFNOR du dernier tamis traversé, lors de la préparation de l'échantillon.

On obtient :

$$n_{opt} = 0{,}84 \qquad \text{et} \qquad k_{opt} = 3{,}22 \text{ mn}^{-1}.$$

D'après les figures 1 et 2 :

$$k_2/k_1 = 1{,}92 \qquad \text{et} \qquad k_{opt}/\bar{k} = 1{,}04.$$

Désignant par r_1 et r_2 respectivement les rapports k_2/k_1 et $k_{opt}/\bar{k}$, il devient :

$$k_1 = 2\,k_{opt}/r_2(r_1+1), \qquad k_2 = 2\,r_1\,k_{opt}/r_2(r_1+1),$$

soit :

$$k_1 = 2{,}11\ mn^{-1}, \qquad k_2 = 4{,}05 \text{ mn}^{-1}.$$

Le tableau ci-joint rassemble les résultats du dépouillement, comparés à ceux que nous avons obtenus en dissolvant séparément les deux fractions.

	Fractions dissoutes séparément	Fractions dissoutes simultanément	Écarts (%)
k (29) (mn^{-1})	4,25	4,05	−4,7
k (32) (mn^{-1})	2,18	2,11	−3,2

On voit que l'on peut distinguer à mieux que 5 % près les paramètres cinétiques respectifs des deux réactions de dissolution simultanées.

Soulignons enfin que cette méthode peut être appliquée de la même façon à l'étude de cinétiques superposées, régies par des fonctions solutions de l'équation :

$$dx/dt = -kx^n$$

avec le cas particulier important $n=1$ (réactions du premier ordre).

(*) Séance du 18 juillet 1977.

(¹) M. JORDA et T. KIKINDAI, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 369.

(²) M. JORDA, *Thèse de doctorat*, Paris-VI, 1977, C.N.R.S. A.O. 12539, chap. VI.

(³) A. HIXSON et J. CROWELL, *Ind. Eng. Chem.*, 23, n° 8, 1931, p. 923-931.

Laboratoire
de Chimie nucléaire appliquée,
École centrale
des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry.*

SPECTROCHIMIE. — *Étude en spectrographie infrarouge de l'influence du substituant Z de l'azote sur la nature de la liaison* P—N *dans le motif* >P—NHZ. Note (*) de

Naceur Ayed, Ali el Borgi, Bel-Gacem Baccar, Ferdinand Mathis et **Raymonde Mathis,** présentée par M. Jean Lecomte.

La multiplicité de la liaison P—N du motif P—N(H)(Z) augmente quand on remplace Z=R aliphatique par Z = R arylique et diminue quand on remplace Z = R par Z = NR_2.

The phosphorus-nitrogen bond order in >P—N(H)(Z) *compounds decrease in the order* Z=aryl > Z=alkyl > Z=dialkylamino.

Ce travail complète les études antérieures que nous avons effectuées sur le motif X_2P (Y) NHZ (Z = alkyle) [(1), (2), (3)], dans lesquelles nous avons montré l'influence des substituants X et Y sur l'état d'hybridation de l'atome d'azote voisin du phosphore. Il avait été mis en évidence une augmentation de l'acidité du proton porté par l'azote et, par suite, du taux de multiplicité de la liaison P—N, quand on passe de $X_2 = R_2$ à $X_2 = (OR)_2$, [cycle O–O] et [cycle benzénique O–O] et quand on passe de Y = (. .) à Y = O, S, Se; cette augmentation de l'acidité a été mesurée en utilisant le dipôle NH comme « sonde » [diminution de l'anharmonicité mécanique $2\,\Delta\nu_{1-2} = 2\,\nu_{0-1} - \nu_{0-2}$, augmentation de l'intensité A_{0-1} de la bande fondamentale, diminution de la largeur de cette bande, aptitude plus grande du proton (P—N) H à contracter des liaisons hydrogène avec les solvants polaires].

Le tableau rassemble deux grandeurs particulièrement caractéristiques de ce phénomène [$2\,\Delta\nu_{1-2}$ (CCl_4) et ν_{0-1} (CCl_4)$-\nu_{0-1}$ (dioxanne) = $\Delta\nu_S$].

Les nombres d'ondes ν_{0-1} (CCl_4), ν_{0-2} (CCl_4), ν_{0-1} (dioxanne)) sont généralement faciles à pointer avec précision, et suffisamment fiables, à condition toutefois que les composés soient solubles et stables dans ces solvants.

On les a mesurées pour 15 composés N-phénylés (1 à 15), 1 composé à motif P—N(H)(C=N) (16), 10 composés à motif P—N(H)(N) (17 à 26).

Les valeurs correspondantes ont été rapportées pour les composés 27 à 39 comme termes de comparaison.

Les conclusions que l'on peut tirer des résultats observés sont les suivantes :

1° Le remplacement de Z = R aliphatique par Z = R arylique sur l'atome d'azote entraîne toujours une augmentation de la mobilité du proton (N)—H; la délocalisation du doublet de l'azote est plus importante dans le motif P—N—C (aryle) que dans le motif P—N—$C_{\text{saturé}}$; la duble liaison C = N a un effet analogue (composé 16).

2° La substitution de Z=R (aliphatique ou arylique) par un atome d'azote diminue considérablement la mobilité du proton (N) H. On peut voir, dans le motif P—N(H)(N), un effet analogue à celui observé par Hadži et coll. dans le motif N—NH_2

TABLEAU

Composés	([a])	([b])	([c])	Composés	([a])	([b])	([c])	Composés	([a])	([b])	([c])
1 $(OEt)_2P-NHØ$	3400	154	97	14 $Ø_2P(\rightarrow Se)-NHØ$	3393	–	151	27 $Ø_2P-NHBu$	3391	165	44
2 $(OEt)_2P-NH-$⟨cycle⟩	3399	168	96	15 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow Se)-NH-$⟨cycle⟩	{3385, 3361}		120	28 $(OEt)_2P-NHBu$	{3426, 3402}	149	75
3 $(C_6H_4O_2)P-NHØ$	{3385, 3368}	148	139	16 $(C_6H_4O_2)P-NH-C(Ø)=NOEt$	{3387, 3330}	148	133	29 $(C_2H_4O_2)P-NHBu$	{3412, 3385}	150	75
4 $(C_6H_4O_2)P-NH-$⟨cycle⟩	{3377, 3351}	152	120	17 $Ø_2P-NH-N(Me)_2$	3276	197	22	30 $(C_6H_4O_2)P-NHBu$	{3405, 3372}	145	87
5 $(OEt)_2P(\rightarrow O)-NHØ$	3420	–	160	18 $(OEt)_2P-NH-N(Me)_2$	3306	182	40	31 $(OEt)_2P(\rightarrow O)-NHEt$	3429	148	107
6 $(OØ)_2P(\rightarrow O)-NHØ$	3414	139	184	19 $(C_2H_4O_2)P-NH-N(Me)_2$	3282	170	30	32 $(OØ)_2P(\rightarrow O)-NHMe$	3441	144	143
7 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow O)-NHØ$	3417	–	190	20 $(C_6H_4O_2)P-NH-N(Me)_2$	3276	172	56	33 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow O)-NHiPr$	{3438, 3418}	–	150
8 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow O)-NH-$⟨cycle⟩	3392	–	170	21 $(C_2H_4O_2)P-NH-N(Me)Ø$	3313	172	57	34 $(OEt)_2P(\rightarrow S)-NHiPr$	{3418, 3386}	144	115
9 $(OEt)_2P(\rightarrow S)-NHØ$	3418	140	161	22 $(C_6H_4O_2)P-NH-N(Me)Ø$	3301	171	82	35 $(OØ)_2P(\rightarrow S)-NHiPr$	{3415, 3390}	141	144
10 $(OØ)_2P(\rightarrow S)-NHØ$	3411	138	182	23 $(C_2H_4O_2)P-NH-N=C(H)Ø$	3302	–	74	36 $(C_2H_4O_2)P(\rightarrow S)-NHiPr$	{3422, 3395}	–	130
11 $(C_2H_4O_2)P(\rightarrow S)-NHØ$	3408	140	176	24 $(C_2H_4O_2)P(\rightarrow S)-NH-N(Me)_2$	3321	165	90	37 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow S)-NHiPr$	{3415, 3384}	141	160
12 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow S)-NHØ$	3402	140	210	25 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow S)-NH-N(Me)_2$	{3333, 3276}	–	117	38 $Ø_2P(\rightarrow Se)-NHBu$	{3393, 3361}	150	110
13 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow S)-NH-$⟨cycle⟩	{3390, 3370}	145	200	26 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow Se)-NH-N(Me)_2$	3311	168	125	39 $(C_6H_4O_2)P(\rightarrow Se)-NHBu$	{3422, 3389}	140	165

([a]) ν_{0-1} (NH) (CCl_4); ([b]) 2 Δ_{1-2}; ([c]) $\Delta \nu_S = \nu_C - \nu_D$.

des hydrazines ([4]). Ces auteurs ont observé une inéquivalence importante entre les deux vibrateurs NH du groupements $N-NH_2$; les constantes de force k_{NH_1} et k_{NH_2} du motif $N_1-N_2\langle^{H_1}_{H_2}$ sont différentes; l'abaissement de l'une d'elles par rapport à l'autre est attribuée à une interaction entre la liaison N_2H correspondante et le doublet de l'azote voisin N_1, interaction qui dépend de l'orientation et de la densité de la paire libre.

Il en serait de même pour le vibrateur $(P)-N\langle^{H}_{Z}$ quand Z est un groupement azoté [$N(CH_3)_2$ par exemple].

Remarque. — Comme dans le cas des hydrazines, l'importance de cet effet diminue quand on remplace un des méthyles du groupement NMe_2 par un phényle, en raison de la conjugaison du doublet de l'azote N_2 avec le noyau phényle.

3° Pour les deux séries de composés ($Z = \phi$ et $Z = NR_2$), on fait la même observation que pour la série Z = R aliphatique, à savoir une augmentation de la mobilité du proton (N)—H quand on passe de X = (..) à X = O, S, Se.

4° Le cas du substituant Z= [cyclohexyle] est particulièrement intéressant. On remarque en effet que la substitution dans le motif $P-N\langle^{H}_{Z}$ de $Z=\phi$ par Z= [cyclohexyle] entraîne toujours une diminution considérable de la mobilité du proton (P—N) H, qui résulte vraisemblablement de la diminution de la conjugaison de l'azote avec Z, en raison de l'encombrement stérique de ce dernier.

L'encombrement stérique du substituant de l'azote joue ici un rôle déjà remarqué (bien que moins accentué) pour R = tBu [([5]), ([6])].

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle 125.

Pour la préparation des composés *voir* [([5]), ([6])].

(*) Séance du 4 juillet 1977.

([1]) R. MATHIS, N. AYED, Y. CHARBONNEL et R. BURGADA, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 493.
([2]) N. AYED, R. MATHIS, R. BURGADA et F. MATHIS, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1085.
([3]) R. MATHIS, J. KHEMDOUDI, T. BOUISSOU, M. BARTHELAT et F. MATHIS, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 437.
([4]) D. HADŽI, J. JAN et A. OLVIRK, *Spectrochim., Acta*, 25 A, 1968, p. 97.
([5]) N. AYED, *Thèse de spécialité*, Toulouse, 1974.
([6]) A. EL BORGI, *Thèse de spécialité*, Tunis, 1976.

N. A., A. E. et B. B. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis,
Tunisie.

F. M. et R. M. :
Laboratoire des Hétérocycles
du Phosphore et de l'Azote,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur une nouvelle méthode d'obtention du dioxyde de chrome.* Note (*) de **Gérard Demazeau, Patrick Maestro, Théophile Plante** et **Michel Pouchard,** présentée par M. Fernand Gallais.

Le dioxyde de chrome CrO_2 est préparé par oxydation sous pression de 2 kb à 400°C d'un hydroxyde de chrome (III) par un acide à caractère oxydant tel que $HClO_4$, HIO_3 ou H_5IO_6.

Chromium dioxide can be prepared by high pressure oxidation (2 kb) *at medium temperature* (400°C) *of chromium* (III) *hydroxide by oxidant acids such as* $HClO_4$, HIO_3 *or* H_5IO_6.

Le dioxyde de chrome CrO_2 est métastable à pression ordinaire. A. Michel et J. Benard avaient établi sa formule en 1935 et montré que sa structure cristalline était isotype de celle du rutile ([1]). Un peu plus tard ils ont décrit quelques méthodes de préparation et précisé la structure, mais CrO_2 obtenu était toujours mélangé à l'oxyde Cr_2O_3 ([2]). C. Guillaud, A. Michel, J. Benard et M. Fallot en ont étudié les propriétés magnétiques dès 1944 et ont proposé une première interprétation du ferromagnétisme ([3]). Des travaux plus récents ont permis de préciser les propriétés physiques [([4]) à ([15])].

CrO_2 a suscité un grand intérêt au niveau des applications notamment comme revêtement de bandes magnétiques [([16]), ([17])]. Ainsi à partir de 1956 de nombreux brevets ont-ils été déposés sur les procédés de préparation de CrO_2 et l'amélioration de ses propriétés magnétiques [([18]) à ([29])].

Les méthodes d'obtention de CrO_2 peuvent se classer en deux grandes catégories : celles qui font appel à une méthode de réduction et celles qui recourent à l'oxydation.

La plupart des procédés industrialisés, notamment par Du Pont de Nemours, mettent en jeu la réduction du trioxyde CrO_3. Cependant cette Société a également breveté quelques méthodes relatives à l'oxydation de Cr_2O_3, hydraté ou non, à l'aide d'oxygène sous haute pression ou d'agents oxydants tels que CrO_3 ou H_2O_2 [([21]), ([22])].

En France deux méthodes de préparation ont fait l'objet de dépôts de brevet. La première, mise au point par R. Claude et C. Mezière, fait appel à la décomposition de CrO_3 en présence de $CaCl_2$, $2\,H_2O$ ([30]). La seconde, déposée par la Compagnie Française de Raffinage, consiste à oxyder un sel organique de chrome (III) ([31]). Ces deux méthodes, difficilement industrialisables, n'ont pas donné naissance à des chaînes de fabrication.

Cette Note est relative à de nouveaux procédés de préparation de CrO_2 qui ont fait l'objet d'un dépôt de brevet ([32]). L'évolution des propriétés magnétiques avec les conditions d'élaboration fait par ailleurs l'objet d'un mémoire détaillé ([33]).

L'existence de nombreux brevets couvrant les processus de réduction nous a amenés à développer les procédés d'oxydation. Ceux-ci peuvent mettre en jeu soit l'oxygène sous pression soit d'autres agents oxydants. L'action de l'oxygène sous pression sur l'oxyde de chrome (III) a été étudiée notamment par R. Roy et coll. ([34]) et Y. Shibasaki et coll. ([14]); cette méthode est difficilement industrialisable du fait du danger lié à la compression de l'oxygène. Les agents oxydants utilisés auparavant présentaient certains inconvénients : H_2O_2 se décompose facilement à température ambiante en présence d'oxyde de chrome (III); CrO_3 est très hygroscopique. En outre ne peuvent être utilisés comme agents oxydants ceux associés à des cations métalliques, tels $KClO_3$, qui conduisent concurremment à la formation de chromates (VI).

Dans ces conditions l'emploi d'acides oxydants tels que $HClO_4$, HIO_3 ou H_5IO_6 nous a semblé particulièrement opportun.

Le produit de départ est un hydroxyde de chrome (III), Cr_2O_3, $x\,H_2O$ $(3 < x < 6)$ préparé par action de l'ammoniaque sur une solution aqueuse d'un sel de chrome (III), le chlorure par exemple. Le précipité obtenu est lavé à l'eau afin d'éliminer le sel d'ammonium formé, puis séché à l'étuve.

Lors de la préparation de CrO_2 le rapport R de la masse d'agent oxydant à la masse de chrome contenu dans l'hydroxyde doit être compris entre 1,4 et 2 dans le cas de $HClO_4$ et HIO_3 et voisin de 3 pour H_5IO_6. L'acide perchlorique est utilisé sous forme de solution aqueuse contenant entre 15 et 33 % en poids de $HClO_4$. Quand l'oxydant est à l'état solide (HIO_3 ou H_5IO_6) on ajoute une masse d'eau au minimum égale et qui au maximum est triple.

Le mélange réactionnel placé dans un tube d'or scellé est soumis à une pression externe d'environ 2 kb à 400°C pendant 20 h environ. Après réaction la phase solide obtenue est exclusivement le dioxyde de chrome de structure rutile ($a = 4{,}31$ Å, $c = 2{,}91$ Å). La température de Curie mesurée est de 120 ± 4°C. CrO_2 se présente sous forme de microcristallites aciculaires. Leur taille est fonction des conditions de réaction. Une élévation de température, l'augmentation de la concentration de l'oxydant et des temps de réaction relativement longs favorisent la croissance des aiguilles monocristallines.

Les propriétés magnétiques du dioxyde de chrome, notamment le champ coercitif et l'aimantation rémanente, dépendent étroitement de la taille et de la forme des microcristallites. Un matériau intéressant sur le plan de l'enregistrement magnétique exige un champ coercitif important ($H_c > 350$ œ) et un rapport de rémanence $\sigma_{\text{rém}}/\sigma_{\text{sat}}$ relativement élevé $\sigma_{\text{rém}}/\sigma_{\text{sat}} \simeq 0{,}5$. Ces conditions imposent l'obtention de microcristallites aciculaires de faibles dimensions, de sorte que la plupart d'entre eux soient des monodomaines magnétiques (leur longueur est alors de l'ordre du micron). Le choix de nos conditions expérimentales correspond à cette nécessité.

(*) Séance du 18 juillet 1977.

(1) A. Michel et J. Benard, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1316.
(2) A. Michel et J. Benard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1943, p. 315.
(3) Ch. Guillaud, A. Michel, J. Benard et M. Fallot, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 58.
(4) R. S. Schwartz, I. Fankuchen et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, (7), 1952, p. 1676.
(5) M. Ariya, S. A. Shchukarev et V. B. Glushkova, *J. Obshch. Khim.*, 23, 1953, p. 1241.
(6) B. J. Thamer, R. M. Douglass et E. Staritzky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 547.
(7) K. A. Wilhelmi et O. Jonsson, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1532.
(8) T. J. Swoboda, P. Arthur Jr., N. L. Cox, J. N. Ingraham, A. L. Oppegard et M. S. Sadlee, *J. Appl. Phys.*, (suppl.), 32, 1961, p. 3745.
(9) B. Kubota, *J. Amer. Cer. Soc.*, 44, 1961, p. 239.
(10) F. J. Darnell, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 1269.
(11) K. J. de Vries, *Naturwiss.*, S4, (21), 1967, p. 563.
(12) E. A. Gyunner, V. G. Bobryshev et A. I. Tsareva, *Russian J. Inorg. Chem.*, 12, (8), 1967, p. 1181.
(13) B. L. Chamberland, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 827.
(14) Y. Shibasaki, F. Kanamaru, M. Koizumi, K. Ado et S. Kume, *id.*, 5, 1970, p. 1051.
(15) W. B. White, R. Roy, *Geochim. Cosmochim. Act.*, 39, 1975, p. 803.
(16) de Speliotis et J. R. Morrison, *Transactions of the New York Acad. of Sc.*, 28, (8), 1966, p. 1005.
(17) A. A. van der Giessen, *Revue Phys. Appl.*, 9, 1974, p. 869.
(18) P. Arthur Jr et T. J. Swoboda, Jap. Pat., 236.633, 1957.
(19) A. L. Oppegard, U. S. Pat., 2.885.365, 1959 (du Pont de Nemours).
(20) J. N. Ingraham et T. J. Swoboda (du Pont de Nemours), U.S. Pat. 2.923.683, 1960.

([22]) E. I. du Pont de Nemours, Brevet France, 1.298.581, 1961.
([23]) du Pont de Nemours, Brevet R.F.A., 1.152.932, 1965.
([24]) B. A. S. F., Brevet France, 2.088.492, 1972.
([25]) Bayer, Brevet R.F.A., 1.467.328, 1971.
([26]) Bayer, Brevet France, 2.041.805, 1974.
([27]) Montecatini Edison, Brevet R.F.A., 2.210.059, 1972.
([28]) E. I. Matsushita, Brevet U.S., 3.243.260, 1966.
([29]) Fuji, Brevet R.F.A., 2.006.399, 1970.
([30]) R. Claude et C. Mezière, Brevet France, 1.557.772, 1969.
([31]) Compagnie Française de Raffinage, Brevet France, 2.779.501, 1973.
([32]) G. Demazeau, P. Maestro, Th. Plante, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Brevet ANVAR (France), 75.31056, déposé le 10/10/1975, 1re addition 76.29472, déposée le 30/09/1976, en cours d'internationalisation.
([33]) G. Demazeau, P. Maestro, Th. Plante, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (sous presse).
([34]) R. Roy, Colloque Int. C.N.R.S., Bordeaux, 1964 (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1065).

Laboratoire
de Chimie du Solide
du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence Cedex.*

MÉTALLURGIE CHIMIQUE. — *Influence d'une préoxydation sur la corrosion par la vapeur de soufre à haute température d'aciers alliés au chrome et à l'aluminium.* Note (*) de **Jean-Pierre Larpin, Michel Lambertin et Jean-Claude Colson,** présentée par M. Paul Laffitte.

La durée de vie d'un alliage fer-chrome-aluminium soumis à une atmosphère de soufre vapeur à haute température est considérablement améliorée par un traitement de préoxydation. Ceci s'explique par la formation d'un film protecteur et stable d'alumine dont l'adhérence au substrat et la tenue mécanique restent à contrôler.

In this paper, the Fe-3.1 Cr-6.4 *Al steel sulphidation behaviours in sulphur vapour at low pressure* (6.2×10^{-2} Torr), *and high temperature* (750°C), *primary or preoxidised in air for* 50 *hrs. at* 850°C *and* 20 *hrs. at* 1,000°C, *are compared. The lifetime of preoxidised alloy is largely increased:* 200 *hrs., with temperature breaks, are required before the first attack points occur. The formation of a thin alumina protective layer whose adhesion and mechanical strength must be controlled, accounts for this phenomenon.*

Les très nombreux travaux relatifs à la corrosion des aciers en atmosphère sulfurante à haute température ont toujours montré que les vitesses de sulfuration sont plus élevées que celles d'oxydation bien que les couches de sulfure formées soient le plus souvent protectrices. Certaines nuances d'aciers ont un comportement nettement supérieur aux autres, en particulier celles qui contiennent du chrome et de l'aluminium [(1), (2), (3)] mais une solution satisfaisante pour des températures supérieures à 650°C n'est pas encore obtenue.

Dans le cas de l'oxydation, certains auteurs ont étudié l'influence d'une présulfuration effectuée sur des alliages à base de cobalt. Ils ont montré en particulier que ce traitement ne conduit pas à une diminution de la vitesse ultérieure de détérioration du métal (4). En ce qui concerne la sulfuration, un traitement de préoxydation nous a semblé prometteur dans la mesure où les alliages retenus contiennent des éléments qui conduisent à la formation d'oxydes réfractaires et stables en atmosphère sulfurante. Les nuances choisies pour cette première étude exploratoire sont des aciers alliés au chrome et à l'aluminium sur lesquels sont susceptibles de se former des oxydes répondant aux exigences fixées (5). Les enthalpies libres de formation de ces oxydes sont (6) :

$$2\,Al + 3/2\,O_2 \rightarrow Al_2O_3 \qquad \Delta G_{850} = -315\ \text{kcal.mole}^{-1},$$

$$2\,Cr + 3/2\,O_2 \rightarrow Cr_2O_3 \qquad \Delta G_{850} = -198\ \text{kcal.mole}^{-1}.$$

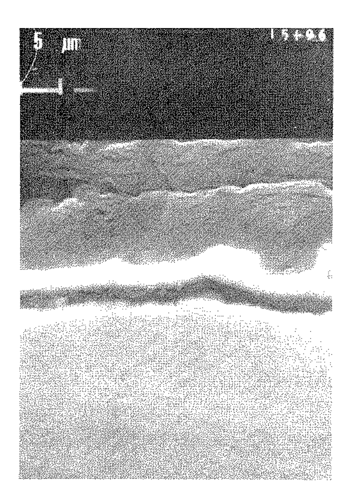
Une étude récente de l'un d'entre nous (7) a montré qu'il se forme une couche continue d'alumine lors d'une oxydation à haute température en présence d'air ou d'oxygène pur (*fig.* 1).

Le présent travail est relatif à la comparaison des comportements du même alliage, brut ou préoxydé à l'air, soumis à une atmosphère de vapeur de soufre ($P_{S_2} = 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ Torr) à haute température. La composition de l'alliage retenu est indiquée dans le tableau ci-joint. Après laminage à froid, il a été recuit à 850°C pendant 30 mn et trempé à l'eau. Sa structure est ferritique. Les échantillons étudiés se présentent sous forme de plaquettes de dimensions $10 \times 10 \times 2{,}5$ mm, polies au papier abrasif jusqu'au grade 800, rincées à l'eau puis à l'alcool et séchées avant introduction dans l'enceinte réactionnelle.

La vitesse de corrosion est suivie par thermogravimétrie dans une balance de type Mac Bain spécialement adaptée pour travailler en atmosphère de soufre vapeur (8). La pression de vapeur imposée peut être comprise entre 10^{-2} et 1 Torr. La sensibilité de cet appareillage est de 6,8 mm/mg.

La préoxydation a été effectuée à l'air sous pression atmosphérique dans le même appareillage.

L'observation de la morphologie des couches de corrosion est réalisée par microscopie électronique à balayage (Stéréoscan Cambridge) couplée avec une sonde à dispersion X.



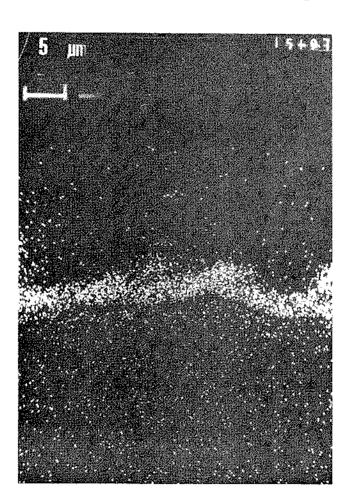


Fig. 1. — Couche d'alumine formée à l'air à 1 200°C après 24 h; (*a*), visuel, (*b*), image X de l'aluminium.

CORROSION DE L'ALLIAGE BRUT. — Avec le soufre vapeur la réaction de sulfuration débute avec une vitesse appréciable à partir de 750°C. L'allure des courbes de marche de réaction est complexe ([3]) : deux parties distinctes apparaissent, révélant l'existence de deux mécanismes successifs. Après 70 h de traitement, la couche de sulfure formée est poreuse et non protectrice; le matériau est totalement détruit rapidement.

Elément d'alliage	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Al	Ni	Fe
% (masse)	0,0065	0,54	0,07	0,015	0,005	0,20	3,10	6,37	0,025	base

CORROSION DE L'ALLIAGE APRÈS PRÉOXYDATION. — L'échantillon est porté successivement à 850°C pendant 50 h puis à 1 000°C pendant 20 h sous air à pression atmosphérique. Il est ensuite remis sous vide (10^{-5} Torr) et la température est ramenée lentement à 850°C de manière à éviter les chocs thermiques qui pourraient décoller la couche d'oxyde formée.

A ce stade du traitement aucune variation de masse n'est décelée par thermogravimétrie, ce qui implique que la couche d'oxyde a une épaisseur inférieure à 0,20 µ si l'on admet qu'elle est composée uniquement d'alumine.

La vapeur de soufre est alors introduite dans l'enceinte réactionnelle. Après 65 h d'exposition dans les conditions imposées ($T = 850°C$; $P_{S_2} = 6{,}2 \cdot 10^{-2}$ Torr) aucune variation de masse n'est décelée sur l'enregistrement thermogravimétrique.

Afin de se rapprocher de conditions d'utilisation effectives nous avons ensuite soumis l'échantillon à des chocs thermiques en réalisant des refroidissements brusques à température ambiante suivis de montées de température à 850°C avant de réintroduire la vapeur de soufre dans l'enceinte pendant des durées d'environ 48 h. La répétition de ce protocole expérimental et l'exposition à l'atmosphère sulfurante pendant au moins 200 h est nécessaire pour qu'apparaisse une dégradation décelable des éprouvettes. Celle-ci ne se manifeste d'ailleurs que dans les parties les plus vulnérables telles que les angles des échantillons. Puis, la réaction se développe à partir de ces zones sans que soit affectée toute la surface de l'échantillon (*fig.* 2).

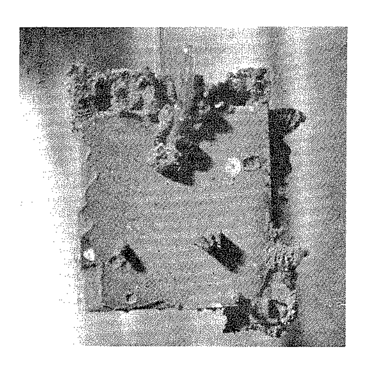


Fig. 2. — Aspect morphologique de l'échantillon après sulfuration d'au moins 200 h.

Toutes nos expériences indiquent donc que la préoxydation est susceptible d'améliorer considérablement le comportement d'un matériau métallique bien choisi vis-à-vis de la corrosion par le soufre à haute température.

Si la couche protectrice est constituée d'alumine, la croissance du sulfure lorsque l'échantillon est soumis à l'action corrosive du soufre suppose une diffusion, probablement cationique, à travers l'oxyde. Ce mécanisme impose une vitesse de corrosion fixée par la vitesse de diffusion du cation dans une couche d'oxyde d'épaisseur constante, qui est très faible avec Al_2O_3.

Cette protection de l'alliage par un film d'oxyde suppose une bonne adhérence et la stabilité de celui-ci. Dans le cas envisagé si l'on retient la réaction la plus probable :

$$Al_2O_3 + 3/2\,S_2 \rightarrow Al_2S_3 + 3/2\,O_2$$

le calcul de ΔG^0_{850} conduit à une valeur positive qui indique que l'oxyde est stable en présence de vapeur de soufre.

En conclusion, les premiers résultats obtenus sont encourageants. Il reste à déterminer l'épaisseur optimale du film d'oxyde en contrôlant notamment la composition de l'alliage de base. Des techniques telles que l'addition de dispersoïdes d'oxydes réfractaires doivent permettre également d'obtenir une amélioration certaine de l'adhérence de la couche

protectrice sur l'alliage de base (9), (10), (11). La préoxydation d'un alliage à base de fer peut donc très probablement constituer une solution au problème de l'utilisation de ces matériaux en atmosphère de soufre à haute température.

(*) Séance du 4 juillet 1977.
(1) P. O. Zelanko et G. Simkovich, *Oxidation of Metals*, 8, n° 5, 1973, p. 343.
(2) M. Wedrychowska, *Thèse*, Cracovie, 1973.
(3) E. M. Jallouli, J. P. Larpin, M. Lambertin et J. C. Colson, *Oxidation of Metals* (à paraître).
(4) M. E. el Dashan, J. Stringer et D. P. Whittle, *Oxidation of Metals*, 8, n° 4, 1974, p. 179; 8, n° 4, 1974, p. 211.
(5) E. Scheil et E. H. Schulz, *Arch. Eisenhüttenw.*, 6, 1932, p. 155.
(6) O. Kubaschewski et E. LL. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Londres, 1965, p. 336 et 338.
(7) M. Lambertin et W. W. Smeltzer (non publié).
(8) M. Lambertin, *Thèse*, Dijon, 1975.
(9) M. S. Seltzer, B. A. Wilcox et J. Stringer, *Metallurgical Transactions*, 3, 1972, p. 2391.
(10) I. G. Wright et B. A. Wilcox, *Metallurgical Transactions*, 5, 1974, p. 957.
(11) J. Stringer, M. E. el Dashan et I. G. Wright, *Oxidation of Metals*, 8, n° 6, 1974, p. 361.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
(*L. A.* 23, *C.N.R.S.*),
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon*.

CHIMIE STRUCTURALE ORGANIQUE. — *Interactions intramoléculaires* [1]. *Hétérogénéité conformationnelle de l'acétoxy-1 cyclohexène : mise en évidence par spectrométrie vibrationnelle.* Note (*) de **Gisèle Davidovics, Maurice Monnier** et **Jean-Pierre Aycard,** transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude du spectre Raman de l'acétoxy-1 cyclohexène cristallisé à basse température et des spectres infrarouge et Raman du composé à l'état liquide pur montre l'existence d'une isomérie de rotation du groupement acétoxy autour de la liaison C_1-O. La polarisation des bandes Raman et les attributions obtenues par comparaison avec le spectre du méthyl-1 cyclohexène indiquent que les groupements acétoxy des deux conformères présents à l'état liquide sont situés dans des plans orthogonaux.

Solid state Raman spectra of 1-*acetoxy cyclohexene is compared with liquid state vibrational spectra of* 1-*methyl and* 1-*acetoxy cyclohexenes whose fundamental vibrational modes were assigned. A rotational isomerism of the acetoxy group around the* C_1-O *bond and the orthogonality of the planes containing the acetoxy groups in the two conformers are shown.*

PROBLÈME CONFORMATIONNEL. — A l'occasion d'une étude vibrationnelle extensive de cyclohexènes diversement substitués [[1], [2]], nous avons constaté que le spectre Raman de l'acétoxy-1 cyclohexène à l'état liquide pur présente plusieurs dédoublements de bandes. Ceux-ci, compte tenu de la simplification des spectres lorsque le composé est cristallisé à basse température, (par réchauffement du composé vitreux de 173 à 243 K suivi d'une trempe à 100 K) sont attribuables à l'existence de différents conformères qui ne peuvent résulter que d'une isomérie de rotation au niveau du groupement acétoxy (*cf.* tableau).

L'étude microonde du formiate de vinyle [3] a été interprétée sur la base d'une structure plane, le conformère *s-trans* [liaisons C=C et O—C(O) anti] étant seul présent à 200 K. L'acétate de vinyle présente également une homogénéité conformationnelle [4] que nous avons retrouvée pour l'acétoxy-2 propène; en effet, en passant du liquide pur au cristal (par réchauffement lent de 100 à 170 K précédant une trempe à 90 K), le spectre Raman de ce composé n'est pas modifié; d'autre part, le nombre total de bandes observées est inférieur au nombre maximal de vibrations fondamentales attendues pour un seul conformère.

L'hétérogénéité conformationnelle observée pour l'acétoxy-1 cyclohexène constitue donc un résultat opposé à ceux obtenus en série acyclique; cette caractéristique conformationnelle est tout à fait originale car, en première approximation, les interactions stériques devraient être similaires dans l'acétoxy-1 cyclohexène et l'acétoxy-2 propène. En outre, si pour les composés acycliques, la double liaison C=C et le groupement acétoxy sont coplanaires [4], ils sont situés dans des plans formant des angles dièdres de 97 et 112° dans les cristaux des acétoxy-1 *t*-butyl-3 cyano-4 cyclohexènes *cis* et *trans* respectivement [5].

ÉTUDE VIBRATIONNELLE DE L'ACÉTOXY-1 CYCLOHEXÈNE. — Cette étude a été menée en comparant les spectres de ce composé à ceux du méthyl-1 cyclohexène et du chloro-1 cyclohexène [6] (*cf.* tableau). Nous admettrons qu'il est possible de distinguer les vibrations affectant les substituants de celles du squelette cyclohexénique.

Vibrations du squelette C_6H_9. — Au-dessous de 1 700 cm^{-1}, il est attendu 30 vibrations fondamentales dont 2, plus particulièrement liées au C—H éthylénique doivent être situées [7] vers 1 368 cm^{-1} (δ_{CH}) et 800 cm^{-1} (γ_{CH}). Pour le squelette C_6H_8 (le précédent moins l'hydrogène éthylénique), on peut envisager une pseudosymétrie C_2, et par suite, 19 modes normaux de pseudosymétrie A et 9 de pseudosymétrie B dont les bandes Raman

correspondantes doivent être respectivement polarisées et dépolarisées; l'attribution est faite par rapport aux vibrations fondamentales du cyclohexène ([8]).

Pour 19 des bandes situées entre 1 700 et 860 cm^{-1}, et rattachées aux vibrations $\nu_x A$ ($x = 6$ à 9, 11, 13 à 17) et $\nu_x B$ ($x = 28$ à 32, 33, 34, 36 et 38) du cyclohexène, nous observons une bonne concordance entre les positions et les facteurs de dépolarisation des bandes du cyclohexène, du méthyl-1 cyclohexène ([2]) et de l'acétoxy-1 cyclohexène. Nous envisageons également un recouvrement des oscillations ν_{10} A et ν_{30} B, ν_{13} A et ν_{34} B, ν_{17} A et ν_{37} B, par analogie avec le cyclohexène où ces couples de vibrations sont très proches.

Au-dessous de 860 cm^{-1}, la vibration de respiration du cycle ν_{18} A est caractérisée par une bande Raman intense et polarisée; elle est assignée à 760 cm^{-1} dans le méthyl-1 cyclohexène ([9]); elle se manifeste dans les spectres de l'acétoxy-1 cyclohexène par un doublet (*cf.* tableau) dont l'une des composantes disparaît par cristallisation du composé. Les attributions des vibrations ν_{20}A à ν_{22}A, ν_{41} B et ν_{42}B peuvent également être faites malgré leur sensibilité à la substitution ([1]).

TABLEAU

Fréquences infrarouge et Raman et attributions des vibrations

Méthyl-1 cyclohexène					Acétoxy-1 cyclohexène							
Infrarouge		Raman			Infrarouge		Raman					
Liquide					Liquide		Liquide			Cristal		
ν (cm^{-1})	I	ν (cm^{-1})	I	ρ	ν (cm^{-1})	I	ν (cm^{-1})	I	ρ	ν (cm^{-1})	I	Attributions
					1758	78	1753	2	P	1745	4,4	$\nu_{C=O}$
1676	58	1682	6,8	P	1694	73	1690	5,3	P	1698	8,8	ν_6 A
1460	e	1460	2	P	1463	24	1460	2,8	P	1460	4,9	ν_7 A
1453	72	1453	2	D	1452	35	1450	3,6	D	1453	6,5	ν_{28} B
1441	74	1441	2,7	D	1444	42				1442	10	ν_{29} B, δ_a, $\delta'_s CH_3$
1435	e	1433	3	d			1435	7,9	D	1431	8,4	ν_8 A
1378	47	1378	0,6	d	1374	e	1372	e		1378	2,4	δ_{CH}
1368	e	1368	3	P	1369	67	1368	1,7	P	1365	2	$\delta_s CH_3$
1349	18											ν_9 A
1342	18	1340	0,4	d	1340	14	1338	1,1	D	1345	1,8	ν_{30} B et ν_{10} A
1309	25	1309	1,2	d	1295	18	1294	2,8	d	1295	6,8	ν_{31} B
1272	38	1275	1,4	D	1270	27	1268	3,3	D	1272	3,2	ν_{32} B
1242	9	1242	0,2	P	1243	e	1242 e	0,6	P	{ 1247 1237	1/2 3/4	ν_{11} A
					1222 e	78	1222 e	3/4	P	{ 1230 1220	1,1 1,3 }	ν_{C-O}
1179	6	1179	2,1	P	1175	e	1175	3,3	P	1180	4	ν_{33} B
1158	38	1158	0,3	D								$r CH_3$
1145	57	1145	0,2	D	1145	33	1145	1/2	D	1150	0,7	ν_{13} A et ν_{34} B
					1124	77	1122	1,2	P	1122	2,3	ν_{C_1O} ou $r CH_3$
1091	47	1091	0,7	P								ν_{14} A
1082	e	1082	0,8	d	1081	e	1080	e				et
							1076	2,1	d	1080	5,7	ν_{15} A
1053	16	1053	0,6	D	1045	35	1045	2,8	D	1045	4,9	
1023	32	1020	1/4	d								$r CH_3$
1003	8	1000	0,8	d	1013	30	1013	0,6	P	1012	3/4	ν_{36} B
968	27	966	0,4	d	975	3	972	5	P	978	3,6	ν_{16} A

Méthyl-1 cyclohexène					Acétoxy-1 cyclohexène								
Infrarouge		Raman			Infrarouge		Raman						
Liquide					Liquide		Liquide			Cristal			
ν (cm⁻¹)	I	ν (cm⁻¹)	I	ρ	ν (cm⁻¹)	I	ν (cm⁻¹)	I	ρ	ν (cm⁻¹)	I	Attributions	
					929	31	928	2,5	D	928	7,6	ν_{C-CH_3},	
919	60				908	47	908	4,6	P	–		} ν_{17} A	
896	33	894	0,4	D								} et ν_{37} B	
860	21	859	3	P	863	27	862	3,3	P	870	5,2	ν_{19} A	
820	33	819	2	P	835	10	834	3,3	P	841	3,9	ν_{38} B	
796	73	796	0,7	d	806	21	807	1	p	813	2	γ_{CH}	
					786	12	785	10	P	–		} ν_{18} A	
760	37	760	10	P	767	13	767	10	P	{ 775	8,4		
										{ 770	8,1	}	
					712	11	711	1,4	P	710	2,8	} I }	$C-CO_2-$
					681	10	681	0,8	D	–		} II }	
621	20	621	4,4	P	606 ·	23	606	e		606	1,2	ν_{20} A	
					597	e	595	6,3	P	–		} C–O–C	
					589	23	587	9	P	588	9,2	}	
497	8	497	0,8	D	507	10	505	2,2	D	508	4,9	ν_{41} B	
					477	11	475	1,5	P	–		} II }	O–C–C
					467	8	465	1,7	D	465	2,1	} I }	
438	34	440	2,1	P								δC_1-C ?	
					451	12	451	3,5	D	453	2,4	O–C–C	
427	25	426	1	D	391	5	390	3/4	D	393	0,6	ν_{21} A	
		345	1/2	d									
		317	0,3	P			323	7,5	P	324	8,1	} ν_{22} A	
							316	e				} et C=C–O	
		257	0,4	D			255	5,3	D			ν_{42} B	
		185	0,2				193	2	P				

Toutes ces attributions confirment nos résultats antérieurs; elles justifient l'origine γ (CH éthylénique) de la vibration ν_{39} B à 720 cm^{-1} et excluent cette origine pour le mode ν_{19} A à 966 cm^{-1}, en contradiction avec les résultats théoriques ([8]).

Vibrations des substituants. — Pour le substituant méthyle, nous constatons que les mouvements de déformation δ_a et δ'_s se superposent aux modes δ_s des groupements CH_2 ; les autres vibrations sont aisément identifiées.

Pour le substituant acétoxy, s'il n'existe pas d'ambiguïté sur les fréquences qui peuvent être affectées aux vibrations de ce groupement dans les conformères I et II (*cf.* tableau), il est difficile de préciser la nature exacte des oscillations de déformation correspondantes d'après les données de la littérature [([10]), ([11]), ([12])].

Parmi les doublets caractéristiques de ces conformères, et associés à des mouvements du groupement acétoxy, nous distinguerons ceux à 711 (I, P)-681 (II, D) cm^{-1} et à 475 (II, P)-465 (I, D) cm^{-1}, en remarquant l'opposition entre les polarisations de bandes Raman. Ceci pourrait s'expliquer par une orientation sensiblement orthogonale des groupements acétoxy dans les conformères I et II. En effet, selon que les groupements sont coplanaires ou orthogonaux, les vibrations équivalentes de l'enchaînement $O-CO-CH_3$ se manifestent alors dans le spectre Raman par des composantes ayant des polarisations semblables (coplanéité) ou opposées (orthogonalité) ([13]).

Si l'un des conformères correspond à une disposition coplanaire du groupement acétoxy et de la liaison C=C, l'autre doit avoir une structure analogue à celles déterminées par cristallographie ([5]). La présence de ce dernier conformère en phase liquide pourrait s'expliquer par un renforcement des interactions stériques du conformère plan résultant de la proximité de l'oxygène du carbonyle et de l'hydrogène pseudo-équatorial de la position 6; pour l'acétoxy-2 propène, cette interaction serait plus faible, les deux hydrogènes du groupement $CH_3-C=C$ étant symétriques par rapport au plan de la molécule.

(*) Séance du 4 juillet 1977.

([1]) Partie XXXII; partie XXXI : M. Monnier, G. Davidovics, J. P. Aycard et H. Bodot, *J. Mol. Struct.* (soumis pour publication).

([2]) G. Davidovics, M. Monnier et J. P. Aycard, *J. Mol. Struct.* (soumis pour publication).

([3]) V. M. Rao et R. F. Curl, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3688.

([4]) G. I. L. Jones et N. L. Owen, *J. Mol. Struct.*, 18, 1973, p. 1.

([5]) R. Viani et J. Lapasset, *Acta Cryst.* (sous presse).

([6]) G. Chiurdoglu, R. Ottinger, J. Reisse et A. Toussaint, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 215.

([7]) C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1963, p. 151-154.

([8]) N. Neto, C. di Lauro, E. Castellucci et S. Califano, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1967, p. 1763.

([9]) S. K. Freeman, *Applications of Laser Raman Spectroscopy*, John Wiley, New York, 1974, p. 146.

([10]) A. P. Gardenina et L. A. Kotorlenko, *Opt. Spektrosk*, 24, 1968, p. 922-925.

([11]) W. R. Feairheller et J. E. Katon, *J. Mol. Struct.*, 1, 1967, p. 239.

([12]) G. E. Manis, *Appl. Spectrosc.*, 24, 1970, p. 495.

([13]) E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill book Co., New York, 1955, p. 334.

Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
Laboratoire
de Chimie organique structurale,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude diffractométrique de l'ordre des lacunes et des ions interstitiels dans la wüstite solide de haute température.* Note (*) de **Jean-Raymond Gavarri, Carmen Berthet, Claude Carel** et **Dominique Weigel,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude de la wüstite a été faite par diffraction de neutrons sur un échantillon polycristallin à l'équilibre thermodynamique. Le rapport du nombre total de lacunes au nombre d'ions interstitiels est trouvé égal à $2,40 \pm 0,40$ dans tout le domaine d'existence au-dessus de 911°C.

The study of wüstite was made by neutron diffraction on a polycrystalline sample under equilibrium conditions. The ratio of the total number of vacancies on the number of interstitial ions is found to be equal to 2.40 ± 0.40 *in the whole phase field above* 911°C.

I. Rappels. — L'oxyde de fer non-stœchiométrique ou wüstite $Fe_{1-z}O$ a fait l'objet d'une étude diffractométrique *in situ* (1). Deux isothermes du diagramme de phases [(2), (3)] à $\Theta = 1\,075$°C et à $\Theta = 985$°C ont été étudiées. Pour chacune d'elles, 8 diagrammes de diffraction de neutrons pour 8 valeurs différentes de la composition chimique ont été enregistrés. Une Note (4) précise certaines conditions expérimentales, l'échantillon polycristallin étant maintenu constamment dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, étudié d'autre part (2).

Dans un mémoire (5), la formule chimique de la wüstite a été développée sous la forme

$$(1) \qquad [Fe^{II}]^{octa}_{1-3z}\,[Fe^{III}]^{octa}_{2z-t}\,[Fe^{III}]^{tétra}_{t}\,[\square]^{octa}_{z+t}\,O^{-II},$$

où t désigne le taux d'ions Fe^{III} interstitiels, c'est-à-dire dans des sites tétraédriques et $(z+t)$ le taux de lacunes représentées par $\square$. L'ordre à courte distance des lacunes et des ions interstitiels groupés en amas peut être caractérisé par le rapport

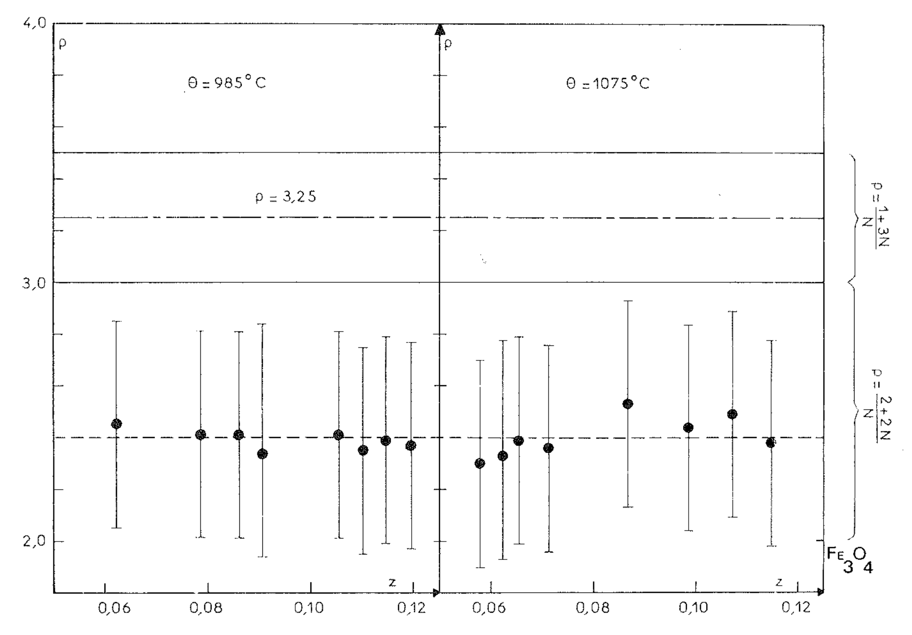
$$(2) \qquad \rho = \frac{z+t}{t}.$$

D'une surstructure « naissante » qui serait due (6) à de l'ordre à longue distance dans de petits domaines antiphase résulte la présence de bosses de diffraction au voisinage des raies (111), (200) et (220). Ce phénomène a donné lieu à deux estimations-limites 1 et 2 du tracé du fond continu (4) des diagrammes de diffraction. Nous ne retiendrons ici que l'estimation 2.

Les auteurs (7) qui ont fait une étude diffractométrique semblable trouvent 4 valeurs de ρ variant de 3,3 à 4,3 pour une composition moyenne $z \simeq 0,100$ entre 925 et 1 180°C. Ils émettent l'hypothèse d'une variation de l'ordre à courte distance en fonction de la composition et de la température. Les auteurs (8) définissent un ordre à courte distance supposé uniforme dans tout le domaine d'existence et correspondant à $\rho = 3,25$. Des auteurs précédents [(9), (10)] ont trouvé, après trempe, des valeurs de t telles que ρ est compris entre 1,8 et 2,5 : l'ordre à courte distance préfigurerait alors la structure de la magnétite Fe_3O_4.

II. Résultats expérimentaux. — La méthode graphique déjà mentionnée (4) de mesure systématique des intensités des raies de diffraction (200), (220) et (222) conduit à la détermination de t avec une précision relative significative, l'incertitude dans l'évaluation du

tracé du fond continu ayant été prise en compte dans les résultats. La valeur B_{obs} du facteur moyen d'agitation thermique isotrope observée et non lissée d'après ([4]), a été retenue pour chaque diagramme de diffraction. Le calcul de t a été effectué à partir du rapport des intensités des raies (200) et (220). La valeur correspondante de ρ est obtenue pour chaque diagramme de diffraction connaissant avec précision la composition chimique de l'échantillon d'après la composition de l'atmosphère oxydoréductrice d'équilibre ([2]) maintenue pendant l'enregistrement. L'incertitude absolue maximale qui a été estimée par addition des incertitudes successives lors de l'évaluation de ρ est de ±0,40.



Valeurs expérimentales à l'équilibre du rapport ρ du taux de lacunes sur le taux d'ions interstitiels Fe^{III}, en fonction de la composition z de la wüstite, pour deux températures Θ. La valeur ρ = 4 correspondrait à des amas (4/1); ρ = 3,25 correspond aux résultats ([8]) et ρ = 2 caractérise la structure de la magnétite Fe_3O_4. En pointillés, la valeur moyenne $\bar{\rho}$ d'après nos mesures.

La figure rassemble les 16 valeurs de ρ ainsi obtenues. Il est possible d'en déduire pour chaque température une valeur moyenne $\bar{\rho}$ (trait pointillé sur la figure) et un intervalle de confiance statistique sur la moyenne $\pm\Delta\bar{\rho}$ correspondant.

(3) Pour $\Theta = 1\,075°C$, $\bar{\rho} = 2{,}40$ et $\pm\Delta\bar{\rho} = 0{,}06$;

(4) Pour $\Theta = 985°C$, $\bar{\rho} = 2{,}39$ et $\pm\Delta\bar{\rho} = 0{,}03$.

Le diagramme de diffraction déjà mentionné en ([4]) d'un échantillon de wüstite ($z = 0{,}091$ à l'équilibre à 1 060°C) ramené par trempe à l'eau à la température ambiante conduit de la même façon à la valeur ρ = 2,18, tout à fait comparable aux valeurs (3) et (4).

III. Discussion. — Compte tenu de la dispersion faible des résultats autour de la valeur moyenne, nous pouvons conclure que le rapport ρ adopte une valeur constante dans tout le domaine d'existence stable au-dessus de 911°C. Il est compris entre les deux valeurs extrêmes 2 et 2,8.

Des amas élémentaires de défauts ([5]) constitués d'un ion interstitiel entouré tétraédriquement de 4 lacunes ou amas (4/1) peuvent se lier pour former des amas plus importants en mettant en commun une lacune. Dans ce cas, la valeur de ρ caractérisant l'amas résultant est telle que :

(5) $$\rho=\frac{1+3\,N}{N},$$

où N, qui est au moins égal à 2, désigne le nombre d'ions interstitiels mis en jeu. Dans ce cas $3 \leqq \rho \leqq 3{,}5$ pour N variant de 2 à l'infini. L'amas $\rho = 13/4 = 3{,}25$ selon ([8]) (trait interrompu long et court sur la figure) se trouverait dans cet intervalle.

Un autre type d'amas peut résulter de la liaison d'amas (4/1) par mise en commun de 2 lacunes. Dans ce cas il est possible d'exprimer ρ sous la forme :

(6) $$\rho=\frac{2+2\,N}{N}$$

Il en résulte $2 \leqq \rho \leqq 3$.

D'autres expressions de ρ peuvent d'ailleurs être déduites de modes de formation plus complexes.

Les valeurs de ρ mesurées ($\bar{\rho} = 2.4$) peuvent donc être interprétées en terme de groupements d'amas (4/1) obtenus par mise en commun de 2 lacunes. Ces valeurs tendent à confirmer des résultats antérieurs [([9]), ([10])] et à en infirmer d'autres [([8]), ([11])]. Des calculs théoriques récents ([12]) montrent d'autre part que certains amas correspondant à (6) sont plus stables que d'autres correspondant à (5).

Toutefois, l'analyse des bosses de surstructure présentes sur chacun de nos diagrammes et d'intensité variable en fonction de la composition z n'exclut pas l'existence d'îlots de magnétite caractérisés par $\rho = 2$. Par contre, les amas 7/2, 10/3 et 16/5 préfigurant la structure de la magnétite ([5]) ont des valeurs de ρ supérieures à 3 et seraient donc à exclure.

Tout récemment, B. Andersson et J. O. Sletnes ([6]) ont effectué une étude très complète par diffraction d'électrons et par microscopie électronique sur des échantillons soit trempés à partir de 1 000°C, soit trempés puis légèrement recuits. Ils ont opéré dans un intervalle de composition qui couvre les sous-domaines de 3 variétés W_1, W_2 et W_3 prévues à cette température [([2]), ([3]), ([11])]. Ils proposent un type préférentiel d'ordre à courte distance qui serait caractérisé par des amas de 10 lacunes et de 3 interstitiels Fe^{III}, c'est-à-dire par une valeur de ρ égale à 3,33. Par contre, leurs résultats les amènent à définir 3 modes d'ordonnancement à moyenne ou longue distance, pouvant être reliés aux 3 sous-domaines observés antérieurement [([2]), ([3])]. Rappelons que leur description précise et confirme une autre description structurale plus ancienne ([13]) de la wüstite hors d'équilibre.

(*) Séance du 27 juin 1977.

([1]) Institut Max Von Laue-Paul Langevin, Grenoble, réacteur à haut flux de neutrons, expérience n° 05-01-015, mars-avril 1976.

(2) P. Vallet et C. Carel, *Étude thermodynamique de la wüstite solide Mat. Res. Bull.*, 1977 (à paraître).
(3) C. Carel et J. R. Gavarri, *Mat. Res. Bull.*, 11, n° 6, 1976, p. 745.
(4) J. R. Gavarri, C. Berthet et D. Weigel, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 335.
(5) J. R. Gavarri, D. Weigel et C. Carel, *Mat. Res. Bull.*, 11, n° 8, 1976, p. 917.
(6) B. Andersson et J. O. Sletnes, *Acta Cryst.*, A, 33, 1977, p. 268.
(7) A. K. Cheetham, B. E. F. Fender et R. I. Taylor, *J. Phys. C. : Sol. St. Phys.*, 4, 1971, p. 2160.
(8) F. Koch et J. B. Cohen, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 275.
(9) W. L. Roth, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 140.
(10) J. Smuts, *J. Iron Steel Inst.*, 204, 1, 1966, p. 237.
(11) B. E. F. Fender et F. D. Riley, *J. Phys. Chem. Solids*, 50, 1969, p. 793.
(12) C. R. A. Catlow et B. E. F. Fender, *J. Phys. C. : Solid St. Phys.*, 8, 1975, p. 3267.
(13) J. Manenc, *J. de Phys. et de Rad.*, 24, 1963, p. 447.

École centrale
des Arts et Manufactures,
Laboratoire
de Chimie physique du Solide,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry;*

Institut
Max Von Laue-Paul Langevin,
avenue des Martyrs,
156 X,
38042 *Grenoble Cedex*
et

U.E.R.
Structure et Propriétés de la Matière,
Laboratoire de Cristallochimie,
anciennement Chimie générale A,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'utilisation en synthèse organique de polymères fonctionnalisés employés comme réactifs insolubles. Effets de solvant sur support solide : le « HMPT solide »*. Note (*) de **Yves Leroux** et **Henri Normant,** Membre de l'Académie.

La fonctionnalisation d'un polymère (polystyrène) avec une molécule dont les propriétés de solvatation sont bien connues (HMPT) permet de réaliser la synthèse d'un solvant sur support solide : le « HMPT solide ». On étudie les propriétés de ce nouveau solvant, ses avantages et ses inconvénients.

Functionalization of a polymer (polystyrene) with a molecule, whose solvation properties are well known (HMPT) allows us to promote the synthesis of a solid-phase solvent: "Solid HMPT". We examine the properties of this new solvent, its advantages and disadvantages.

L'idée de fixer des réactifs sur des polymères n'est pas nouvelle ([1]) et a permis pour la première fois de réaliser dans d'excellentes conditions des synthèses variées de polypeptides. Depuis les premières synthèses sur polymères, la chimie sur support a eu un essor grandissant. Les revues récentes de D. C. Neckers ([2]), C. C. Leznoff ([3]), C. G. Overberger et K. N. Sannes ([4]), G. A. Crosby ([5]) témoignent de cet intérêt. Pourtant à la lecture de tous ces travaux une utilisation possible de la chimie sur polymères restait dans l'ombre.

En effet, actuellement, la recherche d'optimisation des milieux réactionnels conjugués à la demande générale d'épargne d'énergie nous a conduits à étudier les effets de solvants sur support solide. Pourquoi ne pas fonctionnaliser ces polymères non plus avec des molécules jouant le rôle de réactifs mais avec des molécules possédant des propriétés de solvatation bien connues. Il va de soi que cette idée ne peut être intéressante que pour des « solvants » de coût élevé, ou dangereux (cancérigènes) et posant des problèmes de séparation en fin d'expérience.

Dans la littérature, on rencontre peu d'études concernant directement ce sujet (du moins en ce qui concerne les solvants dipolaires aprotiques). Des polymères porteurs de groupes « couronnes » ou d'agent de solvatation spécifique ont été déjà étudiés, en particulier par Kopolow, Smid et Hogen ([6]). Tout récemment, Regen et Dulak ([7]) greffant sur du polystyrène l'éther monométhylique du polyéthylène-glycol introduisent en fonction de leurs résultats le terme « cosolventlike property ». Dans le même temps l'activation des anions au moyen de résines échangeuses d'ions a également été réalisée par Gelbard et Colonna ([8]).

Enfin, il y a quelques mois, des chercheurs japonais ([9]) utilisant la poly (vinylpyrrolidone) ont montré l'effet de solvatation importante du cation sodium par le solvant incorporé à la chaîne polymère en mesurant l'accélération de la vitesse d'une réaction SN_2 typique : une réaction de Williamson.

Ce travail confirme les résultats que nous avons obtenus dans le même temps en utilisant le premier solvant que nous avons fixé sur polymère : le HMPT. En effet, il est bien connu de nous et ses propriétés sont remarquables ([10]). Notre tâche a été facilitée par des travaux effectués au laboratoire et en particulier l'étude que nous avons faite concernant la formation et la réactivité en milieu basique des N-méthyl-N-benzylphosphoramides [([11]), ([12])].

SYNTHÈSE DU « HMPT SOLIDE ». — On peut envisager de nombreuses synthèses. Pour notre part, nous avons utilisé le support de Merrifield (polystyrène-divinylbenzène 2 % BioBEADS S × 2). Le schéma de synthèse est le suivant :

$$\text{Ⓟ}\!-\!C_6H_5 \rightarrow \text{Ⓟ}\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2Cl + \left[(CH_3)_2N\right]_2P(=O)\!-\!N(CH_3)\!-\!Na \xrightarrow{THF} \text{Ⓟ}\!-\!C_6H_4\!-\!CH_2\!-\!N(CH_3)\!-\!P(=O)\left[N(CH_3)_2\right]_2$$

"HMPT solide"

Nous réalisons de cette façon une résine où 75 % des noyaux aromatiques sont modifiés. Il y a globalement 0,31 mole de HMPT pour 100 g de résine.

APPLICATIONS. — Nous avons choisi et retenu parmi les nombreuses utilisations du HMPT comme premier exemple significatif l'alcoylation des phénols selon la réaction suivante :

$$C_6H_5ONa + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow C_6H_5CH_2OC_6H_5.$$

L'essai à blanc effectué dans le THF seul n'a donné aucun résultat. Avec le HMPT liquide en solution dans le THF, le résultat est quantitatif [13]. Pour notre part, avec le « HMPT solide » en suspension dans le THF, nous obtenons également un résultat quantitatif. Le temps de réaction est cependant plus long. En fin de réaction, une simple filtration permet d'obtenir le produit et une nouvelle expérience est possible sans recyclage du « HMPT solide ». Nous l'avons réalisée 5 fois de suite sans trouver aucun effet sur les rendements. Tous les essais sont reproductibles et sans détérioration du polymère (analyses identiques en début et en fin de série).

D'autres essais d'alcoylation ont été réalisés. Avec l'indole, par exemple, sur « HMPT solide » dans le THF, nous n'avons obtenu que des produits de N alcoylation. Il en est de même pour le carbazole et la phénothiazine [17].

>N-Na → >N-R	R - X	Température	Rdt %
N-Na	C_6H_5-CH_2Cl	50° C	100 %
	CH_2=CH-CH_2-Br	30° C	100 %
	CH_3I	50° C	100 %
	C_2H_5 I	50° C	90 %
	C_2H_5Br	50° C	90 %
N-Na	$C_6H_5CH_2Cl$	50° C	100 %
	CH_2=CH-CH_2Br	50° C	100 %
	CH_3 I	50° C	100 %
S, N-Na	CH_3I	50° C	100 %

Un autre aspect de l'utilisation du « HMPT solide » concerne la catalyse. En effet, de nombreuses molécules complexées au HMPT sont capables de provoquer des réactions chimiques intéressantes. A titre d'exemple, nous avons provoqué le réarrangement d'un époxyde en composé carbonvlé en utilisant le complexe HMPT-LiBr ([14]).

Toluène 110°

"HMPT solide"
+ Li Br

quantitatif en 45 mn

En conclusion, cette Note met en évidence quelques possibilités synthétiques offertes par l'utilisation du « HMPT solide ». Nous avons pu mettre en évidence un certain nombre d'avantages inhérents à cette méthode :

— séparation aisée des produits en fin de réaction par simple filtration (à condition toutefois que le produit de la réaction ne donne pas un complexe stable avec le HMPT);

— le « HMPT solide » non détruit en fin de réaction peut être réutilisé un grand nombre de fois sans subir aucune forme de régénération;

— le HMPT ayant une activité cancérigène importante ([15]), son insolubilisation évite les effets dus à la tension de vapeur, pollution, etc.;

— un des buts primitifs de notre étude concernant les économies et les possibilités d'automatisation peut être réalisé.

Il est certain que le champ d'utilisation en synthèse organique de ce genre de solvants insolubilisés (DMF, DMSO, PVP, etc.) est très vaste et nous poursuivons activement notre étude dans ce domaine ([16]).

(*) Séance du 11 juillet 1977.

([1]) R. B. Merrifield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2149.
([2]) D. C. Neckers, *J. Chem. Educ.*, 52, 1975, p. 695.
([3]) C. C. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.*, 3, 1974, p. 65.
([4]) C. G. Overberger et K. N. Sannes, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 13, 1974, p. 99.
([5]) G. A. Crosby, *Aldrich informations*, 1976.
([6]) S. Kopolow, T. E. Hogen Esch et J. Smid, *Macromolécules*, 4, 1971, p. 359.
([7]) S. L. Regen et L. Dulak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 623.
([8]) G. Gelbard et S. Colonna, *Synthesis*, 1977, p. 113.
([9]) N. Yamazaki, A. Hirao et S. Nakahama, *Polymer J.*, 7, 1975, p. 402.
([10]) H. Normant, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, 1967, p. 1046.
([11]) Ph Savignac et Y. Leroux, *J. Organometal. Chem.*, 57, 1973, C 47.
([12]) Ph. Savignac, Y. Leroux et H. Normant, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 877.
([13]) H. Normant et Th. Cuvigny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1866.
([14]) B. Rickborn et R. M. Berkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1693.
([15]) J. Azapp, *Chemical and Eng. News*, février 1976, p. 3.
([16]) Enveloppe Soleau n° 2700 déposé le 11 décembre 1975.
([17]) Les détails expérimentaux apparaîtront lors d'une prochaine publication.

Laboratoire de Synthèse organique,
L.A. n° 239,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
tour 44-45,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux hétérocycles bisulfurés dans la série des tétrahydrothiénothiocinnes.* Note (*) de **Paul Cagniant, Gilbert Kirsch** et **Denise Cagniant,** présentée par M. Georges Champetier.

L'obtention de tétrahydrothiénothiocinnes a été tentée par cyclisation de divers chlorures d'acides ω-(β-hétaryl éthyl) thiopropanoïques, méthylés ou non en β de la chaîne propanoïque avec hétaryl : thiényl-2 ou -3 et diméthyl-2.5 thiényl-3. Par emploi de la méthode des grandes dilutions, avec $SnCl_4$ comme catalyseur, la réaction s'effectue avec des rendements variables, selon le chlorure d'acide considéré et peut conduire à transposition et coupure. Les cétones obtenues n'ont pu être réduites en les tétrahydrothiénothiocinnes attendues qu'au moyen du mélange $LiAlH_4$-$AlCl_3$. L'accès à ces mêmes dérivés ou aux composés nonacycliques homologues supérieurs, au moyen d'autres chlorures d'acides n'a pu être réalisée.

The synthesis of tetrahydrothienothiocins was attempted by cyclisation of various chlorides of ω-(β-hetarylethyl) thio propanoïc acids, methylated or not in β on the propanoïc chain, with hetaryl=2, or 3-thienyl and 2,5-dimethyl 3-thienyl. By use of the great dilution method, with $SnCl_4$ *as catalyst, the reaction gives various yields according to the acid chloride with, in some cases, transposition and cleavage. The isolated ketones can be reduced to the expected tetrahydrothiocins only with* $LiAlH_4$-$AlCl_3$ *mixture. Starting from other acid chlorides, the syntheses of these same compounds or of the homologous nonacyclic derivatives were unsuccessful.*

La cyclisation des chlorures des acides (β-thiényl-2 (et -3) éthyl) thioacétiques permet l'accès, après réduction des cétones correspondantes (obtenues avec 60-70 % de rendement et sans réaction de transposition ou de coupure), à la tétrahydro-4.5.7.8 *H* thiéno [2.3-*d*] thiépinne ([1]). Il en est de même pour les homologues diméthylés en 2.5 sur le noyau thiophénique ([2]).

Cette étude est étendue ici, à la synthèse de tétrahydrothiénothiocinnes par cyclisation des chlorures des acides propanoïques du tableau I.

TABLEAU I

R	H	$(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	$(CH_2)_2COOH$	$-CH(CH_3)-CH_2COOC_2H_5$	$-CH(CH_3)-CH_2COOH$
thiényl-2-$(CH_2)_2-S-R$	(I a)	(I c)	(I d)	(I e)	(I f)
thiényl-3-$(CH_2)_2-S-R$	(II a)	(II c)	(II d)	(II e)	(II f)
diméthyl-2.5 (H_3C, CH_3) thiényl-3-$(CH_2)_2-S-R$	(III a)	(III c)	(III d)	(III e)	(III f)

Les acides (I *d*), (I *f*); (II *d*), (II *f*); (III *d*), (III *f*) sont obtenus par condensation des dérivés sodés des thiols (I *a*), (II *a*), (III *a*) avec les esters bromo-3 propanoïque et bromo-3 butanoïque ([3]) et hydrolyse des esters (I *c*), (I *e*); (II *c*), (II *e*); (III *c*), (III *e*).

Les chlorures des acides ($SOCl_2$, $CHCl_3$) sont cyclisés (20 g en 1 l de CS_2), à −10°, au moyen de la quantité calculée de $SnCl_4$ ajoutée en 6 h. *Lorsque la cyclisation affecte la position -2 du thiophène* [acides (II *d*) *et* (II *f*)], les rendements en cétones (V *a*) et (V *c*) sont de 60 % environ.

Lorsque la cyclisation affecte la position -3 du thiophène dans le cas de l'acide (I *d*) le rendement en composé cétonique n'est que de 5 % et la cétone obtenue, par suite

d'une réaction de transposition est identique, à la cétone (V *a*) et non (IV *a*) normalement attendue (mêmes caractéristiques spectroscopiques, pas de dépression du F mélangé, dérivés de F identiques). Quant à l'acide (I *f*) aucun produit pur n'a pu être isolé dans la cyclisation de son chlorure et aucune trace de (IV *b*) n'a pu être décélée.

chlorure d'acide (II *d*) → (Va) $R_2=R_7=H$, RR=O ← chlorure d'acide (I *d*) –/→ (IVa) RR=O, $R_6=H$

(Vb) $RR=R_2=R_7=H$

(Vc) RR=O, $R_2=H$, $R_7=CH_3$

(Vd) $R=R_2=H$, $R_7=CH_3$

(Ve) $R=R_7=H$, $R_2=COCH_3$

(IVb) RR=O, $R_6=CH_3$

(VIa) RR=O, $R_7=H$

(VIb) $R=R_7=H$

(VIc) RR=O, $R_7=CH_3$

(VId) R=H, $R_7=CH_3$

La transposition observée est analogue à celles qui ont lieu lors de la cyclisation des acides (thiényl-2 thio) acétique (APP) [4] et (thiényl-2 thio)-propanoïque-2 (H_2SO_4) [5]. Favorisée par la plus grande réactivité de la position -2 du noyau thiophénique, elle se ferait selon le mécanisme réactionnel suivant :

→ (Va)

Dans le cas des chlorures d'acides (III *d*) et (III *f*) la cyclisation se fait avec 6 % de rendement et sans transposition en les cétones (VI *a*) et (VI *c*). La méthode de Wolff-Kishner-Minlon n'aboutissant qu'à une résinification quasi totale [cas de (VI *c*)], nous avons utilisé la méthode de Brewster ($LiAlH_4$-$AlCl_3$) pour la réduction des cétones (V *a*), (V *c*) et (VI *a*). Elle nous conduit (85 % de rendement) aux hétérocycles tétrahydrothiocinniques bisulfurés (V *b*), (V *d*) et (VI *b*) encore inconnus à ce jour [6].

La cyclisation des chlorures des acides du tableau II, obtenus comme précédemment, ne conduit qu'à des résines.

L'acétylation de (V *b*), suivant Friedel-Crafts, conduit au composé acétylé en -2 (V *e*). La détermination de la structure des composés décrits a été effectuée par analyse centésimale et spectrographies ultraviolette, infrarouge et de RMN [7].

TABLEAU II

R	H	$-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	$-CH(CH_3)-COOH$	$-CH_2-COOC_2H_5$	CH_2COOH
$(CH_2)_3-S-R$	(I b)	(I g)	(I h)		
$(CH_2)_3-S-R$	(II b)			(II g)	(II h)
				$(CH_2)_3COOC_2H_5$	$(CH_2)_3COOH$
$(CH_2)_2-S-R$	(II a)			(II i)	(II j)

DESCRIPTION DES COMPOSÉS OBTENUS [8]. — (I *a*) $C_6H_8S_2$, É$_{15}$ 110°, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,581 6; (I *b*) $C_7H_{10}S_2$, É$_{14}$ 117°, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,571 0; (II *a*) $C_6H_8S_2$, É$_{13}$ 105°, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,580 4; (II *b*) $C_7H_{10}S_2$, É$_{14}$ 113,5°, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,571 5; (III *a*) [2] $C_8H_{12}S_2$, É$_{16}$ 119,5°, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,566 1. Ces mercaptans, obtenus par la méthode à la thiourée, possèdent une odeur désagréable et sont toxiques (nausées, vomissements).

(I *c*) $C_{11}H_{16}O_2S_2$, É$_{14}$ 186°, $d_4^{20^\circ}$ 1,160, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,543 4. Acide (I *d*) $C_9H_{12}O_2S_2$, É$_{14}$ 213°, p. inc (b. ep.) F 37° : amide $C_9H_{13}OS_2N$, p. inc. (b. ep.) F 90°. (I *e*) $C_{12}H_{18}O_2S_2$, É$_{14}$ 188°, $d_4^{20^\circ}$ 1,121, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,529 0. Acide (I *f*) $C_{10}H_{14}O_2S_2$, É$_{14}$ 217°, $d_4^{20^\circ}$ 1,210, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,557 0; amide $C_{10}H_{15}OS_2N$, p. inc. (b. ep) F 68°. (I *g*) $C_{12}H_{18}O_2S_2$, É$_{14}$ 195°, $d_4^{20^\circ}$ 1,142, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,527 5. Acide (I *h*) $C_{10}H_{14}O_2S_2$, p. inc. (b. ep) F 49°; amide $C_{10}H_{15}OS_2N$ p. inc. (b. ep) F 82°, 5. (II *c*) $C_{11}H_{16}O_2S_2$ É$_{13}$ 186°, $d_4^{20^\circ}$ 1,151, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,537 4. Acide (II *d*) $C_9H_{12}O_2S_2$, É$_{13}$ 214°, p. inc. (b. ep) F 43°, amide $C_9H_{13}OS_2N$, p. inc. (b. ep) F 89,5°. (II *e*) $C_{12}H_{18}O_2S_2$, É$_{15}$ 192°, $d_4^{20^\circ}$ 1,125, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,529 0. Acide (II *f*) $C_{10}H_{14}O_2S_2$, É$_{15}$ 215°, p. inc. (b. ep) F 54°; amide, $C_{10}H_{15}OS_2N$, p. inc. (b. ep) F 57°. (II *g*) $C_{11}H_{16}O_2S_2$, É$_{2,1}$ 155°, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,536 4. Acide (II *h*) $C_9H_{12}O_2S_2$, É$_{14}$ 213,5°, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,567 7; amide $C_9H_{13}OS_2N$, p. inc. (b. ep.) F 56°. (II *i*) $C_{12}H_{18}O_2S_2$, É$_2$ 168°, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,535 2. Acide (II *j*) $C_{10}H_{14}O_2S_2$, É$_{14}$ 200°, $d_4^{20^\circ}$ 1,109, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,530 1. Acide (III *d*) $C_{11}H_{16}O_2S_2$, É$_2$ 196°, $d_4^{20^\circ}$ 1,146, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,555 0; amide $C_{11}H_{17}OS_2N$, p. inc. (b. ep) F 50°. (III *e*) $C_{14}H_{20}O_2S_2$, É$_{14}$ 207°, $d_4^{20^\circ}$ 1,078, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,525 0. Acide (III *f*) $C_{12}H_{18}O_2S_2$, É$_{2,1}$ 201°, $d_4^{20^\circ}$ 1,155, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,549 5; amide $C_{12}H_{17}OS_2N$, p. inc. (b. ep) F 70°.

(V *a*) $C_9H_{10}OS_2$, É$_{18}$ 182°, p. inc. (MeOHaq) F 109,5°; oxime $C_9H_{11}OS_2N$, p. inc. (b. ep) F 167°; DNPh $C_{15}H_{14}O_4S_2N_4$, p. rouge foncé (ab) F$_{\mathrm{inst}}$ 238°. (V *c*) $C_{10}H_{12}OS_2$, É$_{15}$ 185°, p. inc. (a) F 133°; oxime $C_{10}H_{13}OS_2N$, p. inc. (b. ep) F 182°, DNPh $C_{16}H_{16}O_4S_2N_4$, p. grenat (a) F$_{\mathrm{inst}}$ 195°. Tétrahydro-4.5.8.9 7 *H* thiéno [3.2-d] thiocinne (V *b*) $C_9H_{12}S_2$, É$_{1,7}$ 112°, huile inc. réfringente, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,554 6. Dérivé méthylé en — 7 (V *d*) $C_{10}H_{14}S_2$, É$_2$ 124°, huile inc., $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,581 3. (V *e*) $C_{11}H_{14}OS_2$, p. inc. (MeOHaq) F 57° [contenant une trace du dérivé acétylé en 3 [7]].

(VI *c*) $C_{11}H_{14}OS_2$, É$_{1,8}$ 178-180°, p. inc. (MeOHaq) F 96°; DNPh $C_{17}H_{18}O_4S_2N_4$, p. grenat (a) F$_{\mathrm{inst}}$ 160°. Diméthyl-1.3 tétrahydro-4.5.8.9 7 *H* thiéno [3.4-d] thiocinne (VI *b*) $C_{11}H_{16}S_2$, É$_{5,7}$ 157°, huile inc. réfringente, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,582 8. (VI *c*) $C_{12}H_{16}OS_2$, É$_2$ 187°, p. inc. (MeOH) F 124°. (VI *d*) $C_{12}H_{18}S_2$, É$_4$ 152°, huile inc. réfringente, $d_4^{20^\circ}$ 1,104, $n_{\mathrm{D}}^{20^\circ}$ 1,572 7. La spectrographie et l'analyse indiquent que ce produit obtenu par réduction de W.K.M. ménagée de (VI *c*) n'est pas pur.

(*) Séance du 27 juin 1977.

([1]) P. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 375.

([2]) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 92.

([3]) M. LESPIEAU, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 78.

([4]) S. GRONOWITZ et P. MOSES, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 155.

([5]) S. GRONOWITZ, V. RUDEN et B. GESTBLOM, *Ark. Kemi*, 20, 1963, p. 297.

([6]) A. ROSOWSKY, *Seven Membered Heterocyclic Compounds in Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 26, A. WEISSBERGER éd., Wiley-Interscience, New York, 1972.

([7]) P. CAGNIANT, D. CAGNIANT et G. KIRSCH, recherches inédites (à paraître).

([8]) a, alcool; aq, aqueux; b, benzène; DNPh, dinitro-2.4 phényl.hydrazone; ep., éther de pétrole; inc., incolore; p, paillettes.

Université de Metz,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Chimie organique,
île du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de la dichlorométhyl-2 diméthyl-4 . 4 oxazoline-2 et des diéthoxyméthyl- et diéthylthiométhyl oxazolines dérivées.* Note (*) de **Jean-Claude Combret** et **Jacques Tekin,** présentée par M. Henri Normant.

Les conditions de formation de l'oxazoline du titre ont été établies; la méthode de synthèse proposée fait intervenir deux étapes et permet d'obtenir ce composé en quantité importante avec un bon rendement. Les diéthoxyméthyl- et diéthylthiométhyl oxazolines sont obtenues facilement à partir du réactif précédent.

Synthesis of 2-dichloromethyl 4,4-dimethyl 2-oxazoline in high yield two-steps reaction is described. With sodium ethanolate or sodium ethyl thiolate, this compound leads to the homologous 2-diethylthiomethyl and 2-diethoxymethyl 4,4-dimethyl 2-oxazoline.

La protection de la fonction acide ou ester, sous la forme de dihydro oxazine ou d'oxazoline substituées, a été proposée et développée par Meyers et coll. ([1]).

L'utilisation de ces dérivés à fonction protégée — comparée à celle des acides ou esters — présente plusieurs avantages, principalement dans le cas de la formation de carbanion en α de la fonction : emploi de réactifs usuels et de conditions expérimentales simples, réduction ou absence de réactions secondaires, possibilité de réactions ultérieures avec des bases fortes ou des nucléophiles puissants sans altération de la fonction trivalente, retour assez facile à la fonction acide ou ester initiale.

Nous présentons ici les résultats relatifs à la préparation des oxazolines des acides dichloro- diéthoxy et diéthylthioacétiques.

Ces réactifs sont des intermédiaires intéressants pour la synthèse, étudiée dans notre laboratoire, d'homologues des acides glyoxylique, glycérique et pyruvique.

L'accès direct aux dérivés protégés des acides α fonctionnels ne semble pas aisé et seule la formation de la chlorométhyl-2 dihydro-5 . 6 oxazine-1 . 3 a été décrite; cette synthèse utilise la réaction de Ritter entre le nitrile chloracétique et le méthyl-2 pentane diol-2 . 4 ([2]) :

$$ClCH_2C{\equiv}N + CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} ClCH_2{-}C\langle N{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}O \rangle$$

Cette méthode est difficilement applicable au cas des acides acétiques bifonctionnels en raison des difficultés d'obtention des nitriles de départ.

Il nous a semblé plus intéressant d'étudier la formation des oxazolines correspondantes à l'aide de la méthode très simple utilisée dans le cas de l'acide acétique : chauffage du mélange de l'acide et de l'amino-2 méthyl-2 propanol :

$$X_2CH{-}COOH + HO{-}CH_2{-}C(CH_3)(NH_2){-}CH_3 \xrightarrow[X=Cl\ (\times)]{X=H} X_2CH{-}C\langle N{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}O \rangle$$

1 (X = Cl)

La réaction directe échoue dans le cas de l'acide dichloracétique. Nous avons alors tenté d'appliquer les variantes de ce procédé proposées dans la littérature; les résultats sont les suivants :

— à partir du couple acide-aminoalcool, le chauffage prolongé, la distillation directe ou la pyrolyse ([3]) du milieu réactionnel conduisent à des mélanges complexes; le chauffage avec entraînement azéotropique de l'eau formée ([4]) ne permet d'isoler que l'hydroxy amide **2** intermédiaire.

— à partir de **2**, les essais de cyclisation directe ayant échoué, le traitement par le chlorure de thionyle puis par la pyridine ou la triéthylamine ([5]) ne conduit qu'à l'amide chloré **3** ou son chlorhydrate :

$$Cl_2CH-COOH + HO-CH_2-C(CH_3)(NH_2)-CH_3 \longrightarrow Cl_2CH-C(=O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-OH \quad \mathbf{2}$$

$$\mathbf{2} \xrightarrow[NEt_3]{SOCl_2} Cl_2CH-C(=O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2Cl \quad \mathbf{3} \not\longrightarrow \mathbf{1}$$

L'analyse, par chromatographie en phase gazeuse en présence d'étalon interne, des mélanges obtenus à partir du couple acide-amino alcool, nous a permis de mettre en évidence la présence de trois composés principaux **1'**, **2'** et **3'** en proportions variables. L'étude de l'évolution de ces mélanges au cours du chauffage fait apparaître que **1'** et **3'** se forment à partir de **2'**. Enfin, l'analyse, à l'aide du système chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse, permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

— **1'** ($M^{+\cdot} = 181$) possède deux atomes de chlore et un atome d'azote, et les fragmentations observées sont en accord avec la structure oxazoline dichlorée **1**;

— **2'** ($M^{+\cdot} = 199$) possède deux atomes de chlore et un atome d'azote et correspond à l'amide alcool **2**;

— **3'** ($M^{+\cdot} = 217$) est un composé trichloré et monoazoté de structure très proche de **2** auquel nous avons attribué la formule **3**.

Ces résultats nous ont incités à étudier la réactivité de **3** précurseur supposé de l'oxazoline **1**. Cet amide chloré a été préparé à partir de **2** et du chlorure de thionyle.

Les essais de cyclisation en **1** ont été menés en milieu basique; le traitement par une solution de soude 2 N a été retenu et conduit à **1** avec d'excellents rendements.

Nous pouvons donc proposer le mode opératoire suivant qui permet d'obtenir la dichlorométhyl-2 diméthyl-4.4 oxazoline-2 en deux étapes; la préparation a été réalisée sur des quantités relativement importantes (jusqu'à 0,5 mole) avec un rendement moyen de 85 % :

— formation de l'hydroxy amide **2** à partir de l'acide dichloracétique ou de son chlorure d'acide et de l'aminoalcool; le solide obtenu est lavé par l'eau et séché;

— réaction de **2** avec un excès de chlorure de thionyle à chaud; évaporation sous vide et traitement du précipité obtenu par deux équivalents de soude 2 N au reflux d'éther;

— extraction, puis distillation de la majeure partie de l'éther et évaporation du reste par chauffage modéré à pression normale. Le solide blanc obtenu est l'oxazoline **1** pratiquement pure; il peut être utilisé directement ou recristallisé dans l'éther de pétrole.

Les principales caractéristiques des composés **1**, **2** et **3** sont rassemblées ci-dessous :

1 : F 82°C (facilement sublimable); infrarouge, 1 680 cm^{-1} (C=N); RMN, $\delta(10^{-6}$ dans $CCl_4)$: 1 H (s) 6,25; 2 H (s) 4,1; 6 H (s) 1,3.

2 : F 125°C; infrarouge, 3 200 cm^{-1} (OH), 3 150 cm^{-1} (NH), 1 690 cm^{-1} (C=O); RMN, $\delta(10^{-6}$ dans $CCl_4)$: 1 H (s) 6,1; 2 H (s) 3,6; 6 H (s) 1,4; 1 H (s) $\simeq$ 7; 1 H (s) $\simeq$ 4.

3 : F 90°C; infrarouge, 3 150 cm^{-1} (NH), 1 680 cm^{-1} (C=O); RMN, $\delta(10^{-6}$ dans $CCl_4)$: 1 H (s) 5,9; 2 H (s) 3,6; 6 H (s) 1,4; 1 H (s) 7,3.

Les oxazolines des acides diéthoxy et diéthylthioacétiques ont été préparées à partir de la dichlorométhyl oxazoline **1**.

$$Cl_2CH-\overset{\displaystyle N\!=\!}{C}\langle O-CH_2-C(CH_3)_2-N\rangle \xrightarrow[y=O\ \text{ou}\ S]{Et\,y^{\ominus}} (Ety)_2CH-\overset{\displaystyle N\!=\!}{C}\langle O-CH_2-C(CH_3)_2-N\rangle$$

4 y=O **5** y=S

La présence du groupe oxazoline nous permettait en effet d'espérer limiter les réactions secondaires observées surtout dans l'action des ions alcoolate sur les esters dichloracétiques ([6]).

La réaction de **1** avec l'éthylate de sodium permet d'obtenir **4** après 48 h de chauffage au reflux d'éthanol (Rdt 85 %).

La formation de **5** est réalisée de façon analogue à celle du diéthylthioacétate de méthyle, publiée récemment ([7]) : agitation 48 h à température ambiante du mélange de **1** avec le couple éthanol-éthanethiol en présence d'éthylate de sodium (Rdt 80 %).

La structure des oxazolines **4** et **5** a été déterminée à l'aide des spectres de masse, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

4 : É 85°C/5 mmHg; infrarouge, 1 670 cm^{-1} (C=N); RMN, $\delta(10^{-6}$ dans $CCl_4)$: 1 H (s) 4,9; 2 H (s) 3,9; 4 H (m) 3,5; 12 H (m) 1,3.

5 : É 110°C/5 mmHg; infrarouge, 1 670 cm^{-1} (C=N); RMN, $\delta(10^{-6}$ dans $CCl_4)$: 1 H (s) 4,3; 2 H (s) 3,9; 4 H (q) 2,6; 12 H (m) 1,3.

La formation et la réactivité des carbanions des oxazolines **1, 4** et **5** sont étudiées dans notre laboratoire ([8]), de même que le comportement de **4** et **5** en tant que précurseurs de l'acide glyoxalique à fonction protégée.

(*) Séance du 27 juin 1977.

([1]) A. I. MEYERS, A. NABEYA, H. W. ADICKES, I. R. POLITZER, G. R. MALONE, A. C. KOVELESKY, R. L. NOLEN et R. C. PORTNOY, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 36; A. I. MEYERS, D. L. TEMOLE, R. L. NOLEN et E. D. MIHELICH, *J. Org. Chem.*, 18, 1974, p. 2778.

([2]) G. R. MALONE et A. I. MEYERS, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 618.

([3]) P. ALLEN et G. GINOS, *J. Org. Chem.*, 28, 1973, p. 2759.

([4]) H. L. WEHRMEISTER, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4418.

([5]) W. DVONCH et H. E. ALBURN, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3719.

([6]) A. C. COPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 570.

([7]) L. M. LERNER, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 2228.

([8]) J. TEKIN, *Travaux de Doctorat de 3e cycle*, Rouen. J. C. COMBRET et J. TEKIN, Communication orale, section de Rouen de la Société chimique de France, 1976.

Laboratoire de Synthèse organique,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Rouen Haute-Normandie,
B.P. n° 67
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 285

JUILLET-SEPTEMBRE 1977

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Pages

Chimie physique organique

Chimie des solides

Cinétique chimique

Catalyse

Photocatalyse

Chimie biologique

II. — AUTEURS

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparative des réactions des α-aminoéthers avec les composés protiques.*

Note (*) de **Guy Ricart, Charles Glacet** et **Daniel Couturier,** présentée par M. Henri Normant.

Une étude comparative entre les réactions d'une (N-alkoxy-méthyl) diéthylamine et divers composés protiques (amine secondaire, aziridine, thiol, amide primaire non substitué) montre qu'il existe pour les amines secondaires une différence de comportement assez marquée.

A comparative study between reactions of diethylaminomethyl alkyl ether and miscellaneous protic compounds (secondary amine, aziridine, thioalcohol, unsubstituted primary amide) shows that there is a high difference in behaviour of secondary amine.

Dans le présent travail, nous exposons les résultats d'une étude de la réactivité des composés protiques tels que le formamide, l'aziridine, le butanethiol et la diéthylamine vis-à-vis des α-aminoéthers.

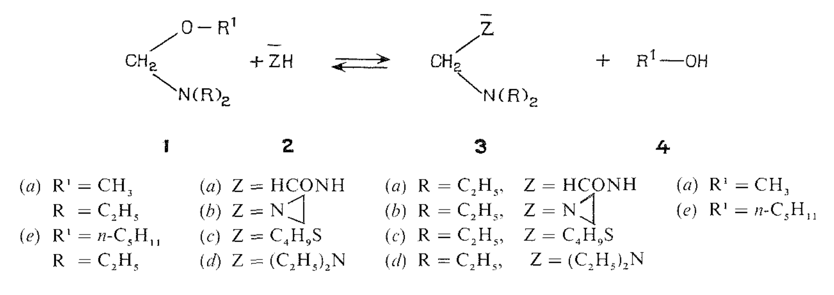


Schéma 1

Les dialkylaminométhyl alkyl éthers **1** réagissent avec le formamide pour conduire au N-dialkylaminométhylformamide **3** *a* avec élimination d'alcool; nous assistons donc au clivage de la liaison carbone alpha-oxygène. Il s'agit d'un équilibre, très déplacé dans le sens de la formation du composé **3** *a* (tableau I). D'autres réactifs tels que les mercaptans, les éthylènimines et les amines donnent le même type de réaction; nous remarquons cependant que les amines se classent nettement à part. Cette différence de comportement des amines secondaires se retrouve dans les réactions effectuées à partir des α-aminoéthers cycliques (schéma 2) :

TABLEAU I

Température de réaction : 20°

Pourcentage de 3 à l'équilibre réalisé à partir des réactifs 1 *a* et 2 en quantités équimoléculaires				Pourcentage de 5 à l'équilibre au départ des réactifs en quantités équimoléculaires			
3 *a*	3 *b*	3 *c*	3 *d*	5 *a*	5 *b*	5 *c*	5 *d*
88	91	95	64	24	49	55	0

— L'action des aziridines ou des thiols ([1]) se traduit par l'ouverture de l'hétérocycle oxygéné (réaction *b*);

— Le formamide donne la réaction de coupure des liaisons carbone alpha-oxygène et carbone alpha-azote (réactions *a* et *b*);

— Les amines produisent la seule réaction d'aminolyse (*a*) ([2]).

ZH = amine, formamide, aziridine ou alkanethiol.
(*a*) Z = HCONH, (*b*) Z = N◁, (*c*) $Z = C_3H_7S$, (*d*) $Z = (C_2H_5)_2N$.

Schéma 2

DISCUSSION. — Les valeurs de la constante de dissociation acide K_A des amines sont de l'ordre de 10^{-33}; leur acidité est donc très inférieure à celle des thiols ($K_A \sim 10^{-11}$) ou à celle des amides ($K_A \sim 10^{-16}$); l'éthylènimine est aussi un meilleur donneur de proton (acide) que les imines cycliques supérieures telle que la pyrrolidine ([3]). Il en résulte pour les amines une tendance moins prononcée à protoner l'oxygène de l'α-aminoéther. Inversement un azote d'amine est meilleur accepteur de proton et possède un effet électromère + E supérieur; donc pour les composés **3**, le départ nucléofuge de Z, favorisé par l'effet électronique donneur de N, serait plus facile pour Z = N. La somme de ces deux effets se traduit par un déplacement de l'équilibre moins prononcé dans le sens de gauche à droite lorsque l'on utilise les dialkylamines (schéma 3).

Schéma 3

REMARQUE. — La tendance à donner le doublet est moins importante pour un azote d'aziridine que pour un azote d'amine. Elle est plutôt à rapprocher de celle d'un soufre, ce que l'on peut vérifier par des mesures RMN (tableau II).

TABLEAU II

Composés du type :

$NO_2-C_6H_4-C(=O)-Z$ (A) (B) ; Z =	R'-piperidino (N—)	R'-tétrahydropyridino (N—)	R'-azétidino (N—)	$C_3H_7-\overline{S}-$
$(d_B - d_A) \times 10^{-2}$ (*)	7	5,4	2	1,8

(*) Valeur approchée de la différence des densités électroniques π des atomes des carbones (A) et (B) (d_A demeure sensiblement invariable) et évaluée à partir des glissements chimiques (δ) des protons du cycle benzénique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les produits formés sont caractérisés par leurs constantes physiques et comparés à des échantillons authentiques. Pour les spectres RMN les abréviations employées sont t, triplet; q, quadruplet et m, multiplet; les constantes de couplage sont évaluées en Hertz (Hz).

N-diéthylaminométhylformamide **3** *a* : Nous l'obtenons avec un rendement de l'ordre de 54 % au départ d'une solution de formol aqueux à 30 % (20 g) de diéthylamine (18 g) et de formamide (9 g).

$\text{É}_{1,5}$ 98°; n_D^{20} 1,461 0. Infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1 675 cm^{-1}; ν_{NH} 3 315 et 1 530 cm^{-1}. RMN ($CDCl_3$) : δ CH_3 1,05 (t dédoublé d'environ 3,75 Hz, J ~ 7); CH_2 2,58 (q, J ~ 7; ce q est dédoublé de 2,25 Hz lorsque nous effectuons la mesure sans solvant et le t de CH_3 de 2 Hz); NCH_2N 4,15; NH 7,10 (massif élargi qui disparaît après agitation avec l'eau lourde); CH 8,17.

Analyse ($C_6H_{14}N_2O$), calculé %, N basique, 10,76; trouvé %, N basique, 10,89.

Le produit **3** *a* est aussi synthétisé par action du formamide sur le méthyl **1** *a* ou pentyl **1** *e* diéthylaminométhyl éther : rendement en produit isolé 75 %.

REMARQUE. — Les produits de type **3** *a* ne permettent pas l'obtention des formamidométhyl alkyl éthers par action des alcools : ainsi un mélange de **3** *a* (1,8 g) et de pentanol-1 (2,2 g) porté à 105° pendant 5 h et en ajustant la pression de façon à avoir un léger reflux, ne libère pratiquement pas de diéthylamine.

(N-ethylèniminométhyl) diéthylamine **3** *b* : il est comparé à un échantillon authentique obtenu avec un rendement de 85 % par addition du formol aqueux à 30 % (45 g) à une solution refroidie de diéthylamine (33 g) et d'éthylènimine (19,5 g), puis saturation en carbonate de potassium. Les constantes physiques sont en accord avec celles données par [4]. RMN (CCl_4) δ : CH_2 cycle ~ 1,02 et 1,57 (m); CH_3 1,03 (t); CH_2N 2,68 (q); NCH_2N 3,02 (s).

Diéthylaminométhyl butyl thioéther **3** *c* : l'échantillon authentique est synthétisé selon la méthode [5] avec un rendement de 84 %.

É_{16} 101°; n_D^{20} 1,469 0. RMN (CCl_4 : δ SCH_2N 3,95 (s); CH_2N et CH_2S 2,53 (q).

Analyse ($C_9H_{21}NS$), calculé %, N, 7,99; trouvé %, N, 7,95.

(N-tétraéthyl) diaminométhane **3** *d* : l'action de la diéthylamine sur le formol aqueux froid, suivie de la saturation en carbonate de potassium à l'aminal **3** *d* (Rdt 87 %).

É_{48} 81°, Litt. 166-167° [6 a]; n_D^{20} 1,426 0; RMN (CCl_4) : δ NCH_2N 2,93 (s); se reporter aussi à [7].

Analyse ($C_9H_{22}N_2$), calculé %, N, 17,70; trouvé %, N, 17,79.

Diéthylaminométhyl méthyl éther **1** *a* : il est synthétisé suivant ([6]) avec un rendement de 46 %.

$É_{760}$ 115°, Litt. 116° ([6 b]); n_D^{20} 1,406 0; RMN (CCl_4) : δ CH_3 1 (t, J ~ 7); CH_2 2,64 (q); CH_3O 3,10 (s); NCH_2O 3,95 (s).

Analyse ($C_6H_{15}NO$), calculé %, N, 11,95; trouvé %, N, 11,94.

Diéthylaminométhyl *n*-pentyl éther **1** *e* : nous l'obtenons en condensant le pentanol (5,25 g) avec la gemdiamine **3** *d* (7,40 g) à la température de 100°; l'amine libérée est distillée. Le rendement est de 91 %.

$É_{26}$ 91°, n_D^{20} 1,421 2; RMN (CCl_4) : δ $-CH_2N$ 2,65 (q); CH_2O 3,30 (t); NCH_2O 4,06 (s).

Analyse ($C_{10}H_{23}NO$), calculé %, N, 8,08; trouvé %, N, 806.

(*) Séance du 11 juillet 1977.

([1]) G. RICART et C. GLACET, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 499.

([2]) C. GLACET et D. VÉRON, *Comptes rendus*, 248, *série* C, 1959, p. 1347.

([3]) E. LIPPERT et H. PRIGGE, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 67, 1963, p. 554.

([4]) R. G. KOSTYANOVSKII, O. A. PAN'SHIN et V. F. BYSTROV, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R., Div. chem. Sc.* (English Transl.), 1962, p. 869.

([5]) (*a*) C. M. MCLEOD et G. M. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 1470; (*b*) G. M. ROBINSON et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 532.

([6]) (*a*) T. D. STEWART et W. E. BRADLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4176; (*b*) T. D. STEWART et J. G. ASTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1643.

([7]) R. G. KOSTYANOVSKII et O. A. PAN'SHIN, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R., Div. Chem. Sc.* (English Transl.), 1963, p. 164.

Laboratoire
de Chimie organique I,
Université des Sciences
et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de condensation de dérivés acétyléniques sur quelques Δ_2 thiazolines fonctionnelles.* Note (*) de **Catherine Rocheville-Divorne** et **Jean-Pierre Roggero,** transmise par M. Max Mousseron.

Une série de thiazolines fonctionnelles comportant un groupement méthylène activé en position-2 a été préparée. Ces produits réagissent sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle et le propiolate de méthyle pour donner des thiazolino-[3,2-*a*] pyrimidones-5.

Some Δ_2 thiazolines bearing in -2 position an active methylene group have been synthesized. These compounds react with dimethyl acetylene dicarboxylate or methyl propiolate to give thiazolino[3,2-*a*] 5-*pyrimidones.*

Nos études précédentes ([1]) ayant montré que dans certaines conditions la molécule de thiazoline pouvait réagir dans des réactions de cyclocondensation comme nucléophile, non plus au niveau de l'atome d'azote [([2]), ([3])], mais par le premier carbone de la position-2, nous avons essayé de rendre systématique cette attaque initiale en utilisant des bases hétérocycles particulières. A cette fin, nous avons préparé une série de thiazolines fonctionnelles du type (I).

F représentant une fonction activante du groupement méthylène :

$-$COO Me **1**, $-$COO Et **2**,
$-$C$\equiv$N **3**, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\varphi$ **4**.

(I) Préparation des thiazolines fonctionnelles. — Ces composés ont été préparés suivant la méthode de Kuhn et Drawert ([4]) qui consiste à faire réagir en solution éthanolique un nitrile sur un amino mercaptan; dans le cas présent il s'agit de la cystéamine. Les nitriles utilisés ont été les cyanoacétates de méthyle et d'éthyle, le malodinitrile, le benzoylacétonitrile.

Les produits obtenus ont été purifiés par distillation sous vide ou par recristallisation; nous donnons dans le tableau I leurs principales caractéristiques physiques. Le très mauvais rendement de la réaction avec le malodinitrile s'explique du fait de la formation *in situ* de dithiazolinyl-méthane.

Tableau I

Nitrile de départ	Rendement	T (°C) fusion ou ébullition	Produit obtenu	
$N\equiv C-CH_2COO$ Me......	65	108-110 (3 mm)	Th.CH_2-COO Me	**1**
$N\equiv C-CH_2COO$ Et......	80	86 (2 mm) litt : 125-128 (3 mm) ([4])	Th.CH_2-COO Et	**2**
$N\equiv C-CH_2-C\equiv N$.......	10	118 (4 mm)	Th.$CH_2-C\equiv N$	**3**
$N\equiv C-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\varphi$.......	53	170-171 Kofler	Th.$CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\varphi$	**4**

Th. représente le groupement thiazolinyle.

Dans tous ces composés on peut observer l'existence de deux formes tautomères, imine (thiazoline) et énamine (méthylène-thiazolidine), stabilisée par une liaison hydrogène.

Les spectres des composés **1** à **4** sont à ce point de vue tout à fait éloquents. Nous donnons dans le tableau II les principales bandes de vibration infrarouge montrant l'existence des deux formes.

TABLEAU II

Spectres infrarouges

Composés	ν_{N-H} énamine	$=C-H$	$\nu_{C=N}$ imine	$\nu_{-C\equiv N}$
1..........	3 300 F	3 100 (ép)	1 660	–
2..........	3 310	3 050 (ép)	1 650	–
3..........	3 280	3 060	1 625	2 260 (imine) 2 180 (énamine)
4..........	3 190	–	1 660	–

En résonance magnétique nucléaire (tableau III) on peut observer le signal d'un proton vinylique, parfois celui d'un N-H caractérisant la forme énamine et dans le cas d'un thiazolinyl acétate d'éthyle **2**, un triplet dédoublé prouvant bien le mélange des deux formes en présence.

TABLEAU III

Spectres de résonance magnétique nucléaire dans $CDCl_3$ (valeurs en δ)

1.......	8,2 (N–H)	4,75 (H vinyl.)	3,6 ester méthylique
2.......	8,25 (N–H)	4,65 (H vinyl.)	1,2 (CH_3 ester méthylique)
3.......	Produit trop peu soluble pour donner un spectre interprétable		
4.......	7,85 (2 H) 7,4 (3 H)	6,0 (H vinyl.)	

(II) ACTION DE L'ACÉTYLÈNE DICARBOXYLATE DE MÉTHYLE. — Cette réaction, effectuée en solution méthanolique sur les composés **1** à **4** conduit dans tous les cas à la formation d'un produit de condensation avec perte d'une molécule de méthanol.

Les composés obtenus sont des thiazolino-[3,2-*a*] pyrimidone-5 (II) et non pas des pyrrolo-thiazoles (III) comme précédemment ([1]).

II **III**

Cette ambiguïté de structure a été définitivement levée lorsque nous avons fait réagir le propiolate de méthyle sur les composés **1** et **2**, les produits obtenus ne pouvant avoir que la structure (IV).

Les analogies spectrales des composés (II) et (IV) montrent bien que la structure (II) est la seule concevable.

(*) Séance du 20 juin 1977.

([1]) C. Divorne, P. Joly et J. Roggero, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 763.
([2]) J. Roggero et C. Divorne, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 870.
([3]) C. Divorne et J. Roggero, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 615.
([4]) R. Kuhn et F. Drawert, *Ann. chem.*, 590, 1954, p. 55.

Centre universitaire d'Avignon,
Faculté des Sciences,
33, *rue Louis-Pasteur,*
84000 *Avignon.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de relations représentant l'enthalpie de vaporisation d'alcanes linéaires.* Note (*) de **Bernard Devallez, Alain Pierre** et **Pierre-Yves Pennarun,** transmise par M. Gaston Charlot.

Nous avons établi trois équations pour représenter les variations de l'enthalpie normalisée de vaporisation de huit alcanes linéaires en fonction de la température. Le domaine de températures considéré est très vaste et s'approche de la température critique. Les équations sont dérivées de l'équation de Theisen-Watson avec un exposant qui est fonction soit de la température réduite des hydrocarbures, soit du nombre d'atomes de carbone, soit de ces deux paramètres. Les valeurs calculées des enthalpies de vaporisation s'accordent bien avec les valeurs mesurées.

We have defined three equations pointing out the variation with temperature of standard vaporisation enthalpy of eight linear alcanes. The range of temperature is very large and near the critical temperature. Equations are derived from that of Theisen-Watson but the exponent is a function either of reduced temperature of hydrocarbons or of number of carbon atoms or of these two parameters. Calculated values agree very well with experimental values.

Plusieurs auteurs ont proposé des relations pour représenter les variations des grandeurs thermodynamiques de vaporisation et notamment de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température [(1)-(8)].

L'équation la plus utilisée est celle de Theisen (1) :

$$\Delta H^0_{VT} = k(T_C - T)^n$$

dans laquelle ΔH^0_{VT} est l'enthalpie normalisée de vaporisation à la température T, T_C est la température critique, k et n sont des constantes.

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\Delta H^0_{VT} = \Delta H^0_{VT_e}\left(\frac{1-T_R}{1-T_{Re}}\right)^n$$

ce qui permet de connaître l'enthalpie de vaporisation ΔH^0_{VT} à une température quelconque à partir de l'enthalpie de vaporisation à une température T_e qui est la température d'ébullition normale; T_R et T_{Re} désignent respectivement la température réduite $T_R = T/T_C$ et la température d'ébullition normale réduite.

TABLEAU I

Domaine de températures. Nombre de points utilisés

Composé	Température réduite T_R minimale	Température réduite T_R maximale	Nombre de points N_p
Méthane	0,58	0,96	15
Éthane	0,47	0,96	28
Propane	0,40	0,97	26
Butane	0,34	0,97	23
Pentane	0,38	0,98	18
Hexane	0,56	0,97	21
Heptane	0,37	0,94	23
Octane	0,47	0,96	21

TABLEAU II

Écarts moyens E entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées à l'aide des trois relations proposées

	Relation I $n = A_0 + A_I \operatorname{Log} T_R + A_2 \exp(T_R)$					Relation 2 $n = a + b.n_C + A_I \operatorname{Log} T_R$			Relation 3 $n = a + b.n_C$	
				Ecart E			Ecart E		Ecart E	
Composé	A_0	A_I	A_2	relat.I	Theisen	A_I	relat.2	Theisen	relat.3	Theisen
Méthane	-0,4036	-0,4639	0,286I	0,25	2,92	0,0I224	0,59	2,72	0,69	2,72
Propane	-0,00I9	-0,2353	0,I408	0,42	0,97	-0,04822	0,93	0,97	I,02	0,97
Pentane	0,3I90	-0,039I	0,02I7	0,38	0,47	-0,0I327	0,26	0,32	0,43	0,32
Heptane	0,2366	-0,0822	0,0572	0,I7	0,47	-0,0I053	0,24	0,47	0,I7	0,47
Ethane	0,I659	-0,I393	0,0752	0,I5	I,33	-0,030I2	0,3I	I,32	0,45	I,32
Butane	0,3228	-0,0357	0,0I99	0,49	0,80	0,00396	0,54	0,80	0,53	0,80
Hexane	0,2839	-0,0585	0,0402	0,30	0,88	0,00982	0,24	I,02	0,24	I,02
Octane	0,56I4	0,I262	-0,0629	0,I9	I,30	0,03447	0,42	I,35	I,I6	I,35

Relations 2 et 3 : alcanes impairs : $a = 5,5 \times IO^{-3}$, $b = 3,448 \times IO^{-I}$
alcanes pairs : $a = 6,8 \times IO^{-3}$, $b = 3,487 \times IO^{-I}$

Parmi les valeurs proposées pour l'exposant n [(9)-(12)] la valeur généralement adoptée est celle de Watson : $n=0{,}38$ (9).

L'équation de Theisen-Watson fournit pour l'enthalpie de vaporisation des valeurs qui s'écartent des valeurs expérimentales et qui deviennent souvent aberrantes au fur et à mesure que l'on se rapproche de la température critique.

TABLEAU III

Variation de l'enthalpie de vaporisation de l'hexane avec la température

Température (°C)	Enthalpie de vaporisation ΔH_V^0 (cal.mole⁻¹)				
	Expérience	Theisen	Relation 1	Relation 2	Relation 3
10	7 041	7 044	7 021	7 042	7 021
21,1	6 889	6 910	6 887	6 906	6 884
32,2	6 745	6 772	6 748	6 765	6 742
43,3	6 592	6 628	6 604	6 620	6 596
54,4	6 444	6 479	6 454	6 469	6 445
65,5	6 278	6 325	6 299	6 312	6 287
76,6	6 126	6 164	6 137	6 149	6 124
87,7	5 960	5 996	5 967	5 978	5 953
98,8	5 777	5 820	5 789	5 800	5 774
110	5 603	5 634	5 601	5 611	5 585
121,1	5 406	5 439	5 402	5 413	5 387
132,2	5 210	5 231	5 190	5 202	5 176
143,3	4 970	5 008	4 963	4 976	4 951
154,4	4 731	4 768	4 718	4 733	4 708
165,5	4 469	4 507	4 450	4 468	4 444
176,6	4 173	4 218	4 155	4 177	4 153
187,7	3 828	3 892	3 822	3 848	3 826
198,8	3 444	3 515	3 436	3 469	3 448
209,9	2 987	3 057	2 970	3 010	2 990
221,1	2 398	2 445	2 453	2 401	2 384

Dans ce travail, nous avons considéré les enthalpies de vaporisation des alcanes linéaires du méthane à l'octane (15), et nous avons déterminé pour l'exposant n trois expressions différentes :

— la première est une fonction à la fois logarithmique et exponentielle de la température réduite; une telle fonction donne de meilleurs résultats que la fonction polynomiale déjà proposée pour des hydrocarbures aromatiques [(13), (14)];

— la seconde est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone n_C et une fonction logarithmique de la température réduite T_R;

— la troisième est une fonction linéaire de n_C uniquement.

Nous avons indiqué dans le tableau I le domaine de températures envisagé pour chaque alcane et le nombre de points N_p utilisés. Les valeurs maximales des températures réduites T_{RM} sont justifiées par la forme des graphes $\Delta H_V^0 = f(T_R)$ qui présentent un saut presque vertical pour $T_R > T_{RM}$. Le nombre N_p permet de calculer l'écart moyen E en pourcentage à l'aide de la relation :

$$E = \frac{1}{N_p} \sum_{1}^{N_p} \frac{\Delta H_{exp} - \Delta H_{calc}}{\Delta H_{exp}} \times 100.$$

Les valeurs de cet écart moyen figurent dans le tableau II qui met en évidence les différents résultats. On notera que nos équations permettent d'obtenir une bien meilleure précision que l'équation de Theisen-Watson.

Il apparaît d'autre part que les alcanes linéaires peuvent se classer en deux groupes suivant la parité du nombre d'atomes de carbone.

L'étude en cours sur des alcanes ramifiés permettra éventuellement de généraliser ce résultat.

Le tableau III donne point par point la variation de l'enthalpie de vaporisation de l'hexane avec la température.

On pourra vérifier sur cet exemple que les valeurs obtenues avec nos équations sont proches des valeurs expérimentales et que l'écart entre la valeur mesurée et la valeur calculée correspondante ne s'agrandit pas lorsque la température s'élève.

(*) Séance du 19 septembre 1977.

(1) THEISEN, *Verhl. d. D. Phys. Ges.*, 16, 1897, p. 80.
(2) Z. KISTIAKOVSKY, *Physik Chem.*, 107, 1923, p. 65.
(3) B. H. SAGE, D. G. WEBSTER et W. N. LACEY, *Ind. Engng. Chem.*, 29, 1937, p. 1188.
(4) B. H. SAGE, H. D. EVANS et W. N. LACEY, *Ind. Engng. Chem.*, 31, 1939, p. 763.
(5) GRISWOLD et MAY, *Petroleum Refiner*, 3, 1947, p. 88.
(6) HAGGENMACHER, *Ind. Engng. Chem.*, 40, 1948, p. 436.
(7) WALLACE et R. GAMBIL, *Chem. Engng.*, 12, 1957, p. 266.
(8) T. COUCH, N. KOSICKI et B. H. SAGE, *J. Chem. Eng. Data*, 8, 1963, p. 346.
(9) WATSON, *Ind. Engng Chem.*, 35, 1943, p. 398.
(10) KENDALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1944, p. 620.
(11) BOWDEN et JONES, *Phil. Mag.*, 37, 1946, p. 480.
(12) DE WIJS, *J. Phys. Chem.*, 54, 1950, p. 599.
(13) M. H. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *J. Chim. Phys.*, 7, 1974, p. 1049.
(14) S. E.CHITOUR et J. M. VERGNAUD, *J. Chim. Phys.*, 9, 1975, p. 1001.
(15) A.P.I. Technical Data Book.

Université des Sciences
et de la Technologie d'Alger,
B.P. n° 9,
Dar-el-Beida,
Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse de la silice vitreuse par pressage à chaud du gel. Modèle de densification.* Note (*) de **Michel Decottignies, Jean Phalippou** et **Jerzy Zarzycki,** présentée par M. Ivan Peychès.

Le pressage à chaud du gel de silice permet d'obtenir la silice vitreuse sans passer par le stade de la fusion. La structure du gel évolue progressivement vers celle du verre avec disparition de l'eau et de la porosité. On montre que la densification du gel au cours du pressage suit le modèle de Murray, Rodgers et Williams. Appliqué au cas d'un pressage en cours de montée en température, ce modèle permet de déduire la viscosité du gel dans l'intervalle de température de pressage. Ceci permet de fixer les conditions de pressage pour l'obtention du verre à une température déterminée.

Hot pressing of silica gel enables the vitreous silica to be obtained without passing by the fusion stage. The structure of the gel evolves progressively towards glass with loss of water and porosity. It is shown that the densification of the gel during pressing follows the model of Murray, Rodgers and Williams. Applied during a temperature rise, this model enables the viscosity of the gel to be calculated in pressing temperature interval. By this method the pressing conditions for obtaining a glass at a given temperature may be determined.

Le pressage à chaud du gel est une voie possible pour synthétiser un verre sans passer par le stade de la fusion du cristal [([1]), ([2])]. Il nous a paru intéressant d'étudier plus précisément cette conversion dans le cas de la silice pure.

Le gel de silice étudié est préparé par hydrolyse et polycondensation du tétraméthoxysilane ([3]). Il subit ensuite un traitement de déshydratation jusqu'à 800°C; la vitesse de montée en température est suffisamment lente pour permettre la libération des groupements organiques du gel sans formation de résidus de carbone. Le gel se présente alors sous la forme de particules solides transparentes et très poreuses (porosité ouverte de 55 %). Cette texture propre au gel lui confère une surface spécifique élevée. La diffraction de rayons X ne détecte aucune cristallinité. La spectrométrie infrarouge entre 4 000 et 400 cm^{-1} à l'aide de la technique des pastilles de KBr, montre que le gel a une structure très proche du verre; néanmoins, leurs spectres diffèrent par la présence de deux faibles raies à 3 450 et 1 620 cm^{-1} qui sont dues à l'eau. De plus, les fréquences des bandes d'absorption sont légèrement décalées vers les valeurs inférieures, de 20 cm^{-1} pour la bande attribuable à la vibration d'allongement Si—O (à 1 100 cm^{-1}) et 10 cm^{-1} pour la bande à 470 cm^{-1} due à la vibration de déformation des liaisons Si—O. Les tétraèdres SiO_4 seraient par conséquent plus dilatés dans le gel que dans le verre ([4]). La teneur en eau résiduelle mesurée par thermogravimétrie est d'environ 1 % en poids.

Le gel préalablement broyé en une poudre dont la dimension moyenne des particules est d'environ 10 μ est pressé entre deux pistons dans une matrice en graphite sous une pression P_0 de $4{,}26 . 10^7$ N/m^2. Un jeu de 0,05 mm entre pistons et matrice permet l'évacuation de l'eau résiduelle mais est assez faible pour empêcher l'extrusion de l'échantillon. Des disques de molybdène de 0,1 mm d'épaisseur sont intercalés entre pistons et échantillon afin d'éviter la pollution par le graphite. La température est mesurée par un thermocouple « W-Rh 5/26 » logé dans la paroi de la matrice à 5 mm de l'échantillon. La course du verin hydraulique est déterminée au moyen d'un micromètre comparateur et donne le déplacement du piston mobile. Le zéro du comparateur correspond à un échantillon d'épaisseur nulle; il est obtenu en appliquant la pression P_0 sur la cellule de pressage en l'absence d'échantillon.

On opère selon un des cycles de pressage suivants :

— un pressage *isotherme* pour lequel la pression P_0 est appliquée dès que l'équilibre thermique est atteint;

— un pressage *éclair* pour lequel la pression P_0 est maintenue pendant toute la montée en température, le cycle thermique ne comportant aucun palier.

L'épaisseur de l'échantillon est déterminée en cours de pressage à partir de la course du piston mobile en tenant compte de la dilatation thermique des éléments de pressage. Les déformations thermiques sont déduites d'essais à blanc en l'absence d'échantillon.

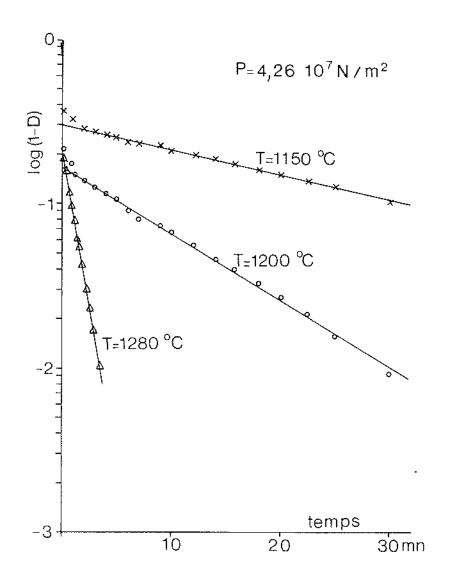


Fig. 1. — Courbes de densification du gel de silice.

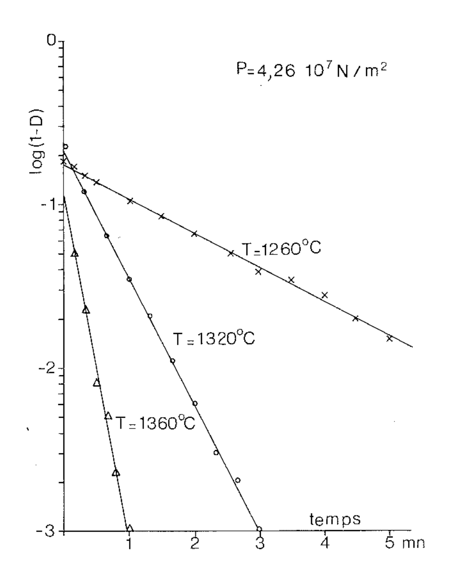


Fig. 2. — Courbes de densification du gel de silice.

Au cours du pressage, la porosité diminue et disparaît. L'épaisseur de la pastille atteint alors une valeur limite, ce qui détermine l'arrêt du pressage.

Les matériaux pressés sont transparents, leur spectre de rayons X présente le halo diffus caractérisant l'état amorphe. La densité 2,21 est celle de la silice vitreuse et aucune porosité n'est détectable même par microscopie électronique. L'absorption infrarouge rend compte de l'analogie de structure entre ce verre et celui obtenu par fusion du quartz. La spectrométrie infrarouge quantitative sur la bande à 2,73 μ de la liaison Si—OH permet de doser l'eau dans les échantillons massifs. Selon les conditions de pressage employées, la teneur en OH^- prend des valeurs comprises entre 50 et $400 . 10^{-6}$.

MODÈLES DE DENSIFICATION. — Le modèle théorique de Murray et coll. ([5]) a été appliqué avec succès pour décrire la densification de la silice vitreuse ([6]). Étant donné les analogies de structure entre le gel desséché et le verre, la densification du gel est décrite au moyen de ce

modèle qui met en jeu des phénomènes d'écoulement visqueux. La vitesse de densification s'écrit :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{3\,P}{4\,\eta}(1-D), \tag{1}$$

où P est la pression, η la viscosité et D la densité relative du matériau, rapport de la densité apparente du produit à la densité du produit exempt de porosité.

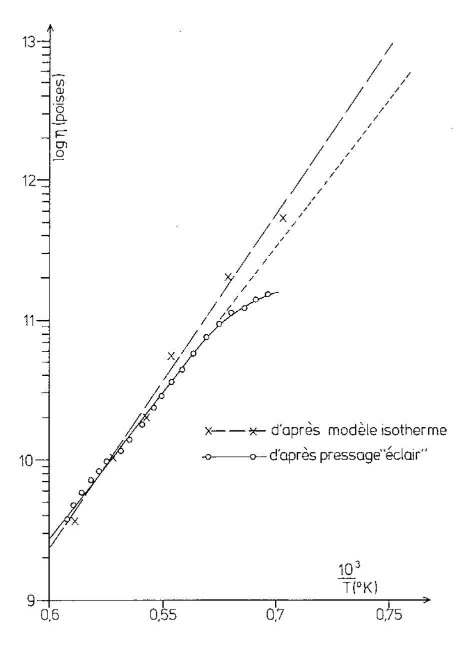


Fig. 3. — Viscosité du gel de silice.

La densité relative est déduite de l'épaisseur e de l'échantillon par la relation :

$$D = \frac{e_0}{e}$$

où e_0 représente l'épaisseur de l'échantillon totalement densifié en fin de pressage.

Dans le cas de pressage isotherme, l'équation (1) s'intègre sous la forme :

$$\log(1-D) = -\frac{3\,P}{4 \times 2{,}3\,\eta}\,t + \log(1-D_i), \tag{2}$$

où D_i est la densité relative initiale.

Les valeurs expérimentales de log (1 — D) varient linéairement avec le temps (*fig.* 1 et 2). La pente de chaque droite permet de déduire la viscosité à la température de pressage correspondante, et de vérifier la loi d'Andrade $\eta = \eta_0\, e^{Ex/RT}$ (*fig.* 3). Les valeurs de η sont en bon accord avec la courbe de viscosité d'une silice riche en eau ([7]).

Dans le cas du pressage « éclair », la température varie linéairement avec le temps dans le faible intervalle de température où intervient la densification, de telle sorte que l'équation (1) devient :

$$\frac{d\log(1-\mathrm{D})}{d\mathrm{T}} = -\frac{3\,\mathrm{P}}{4\times 2{,}3\,\eta}\,\frac{1}{v_0},$$

où v_0 est la vitesse de montée en température.

La viscosité à la température T (*fig.* 3) est alors déduite de la pente correspondante de la courbe expérimentale $\log(1-\mathrm{D})=f(\mathrm{T})$.

Pour les plus fortes porosités, en dessous de 1 260°C, le modèle adopté ne décrit pas convenablement la densification du gel. Pour les températures plus élevées, la loi d'Andrade est vérifiée et la courbe de viscosité déduite du pressage « éclair » se superpose à celle relative aux pressages isothermes. Ainsi, une seule manipulation est suffisante pour calculer à toutes les températures les valeurs de la viscosité. En supposant que le matériau dense a une densité relative de 0,999 par exemple, l'équation (2) permet alors de fixer les conditions de pressage à une température déterminée pour l'obtention du verre.

Le pressage à chaud du gel permet d'obtenir le verre de silice à températures relativement peu élevées,jusqu'à 600°C en dessous de la température de fusion du cristal. Le modèle de Murray décrit la densification du gel et il est possible de déduire à l'aide d'un seul pressage « éclair », les conditions de pressage pour l'obtention du verre à une température donnée.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) H. DISLICH, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 10, 363, 1971.
(2) G. J. MCCARTHY et R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, 639, 1971.
(3) S. P. MUKHERJEE, J. ZARZYCKI et J. P. TRAVERSE, *J. Non Cryst. Solids*, 11, 341, 1976.
(4) J. FRIPIAT, A. LÉONARD et N. BARAKE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 122, 1963.
(5) D. MURRAY, E. P. RODGERS et A. E. WILLIAMS, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 53, 473, 1954.
(6) T. VASILOS, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, 517, 1960.
(7) G. HETHERINGTON, K. H. JACK et J. C. KENNEDY, *Phys. Chem. Glasses*, 5, 130, 1964.

Laboratoire de Sciences des Matériaux,
Laboratoire des Verres du C.N.R.S.,
Université de Montpellier-II,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *La répartition « initiale » du cuivre, retrouvée et calculée, dans certains vitraux rouges médiévaux.* Note (*) de **Martha Spitzer-Aronson,** présentée par M. Ivan Peychès.

Les courbes de distribution du Cu, Zn, Sn dans des verres rouges feuilletés de vitraux médiévaux, leurs différences et leurs corrélations s'expliquent par la diffusion du Cu dans le verre encore chaud alors que le Zn et Sn ne diffusent pas dans les mêmes conditions. Le calcul de la diffusion permet de remonter à la concentration du Cu au début de la fabrication dans les couches qui en contenaient et donne des indications sur la composition des laitons utilisés.

The distribution-curves of Cu, Zn, Sn *in red multilayered stained glass of the Middle Ages, their disparities and their correlations are explained by the diffusion of* Cu *in the hot glass, whereas* Zn *and* Sn *are not diffused in these conditions. The computation of the diffusion allows us to find the concentration of* Cu *at the beginning of the fabrication in the layers with* Cu *and gives indications on the composition of the brasses used.*

Nous avons cherché à savoir si le cuivre auquel est liée la coloration des verres rouges des vitraux médiévaux était accompagné de zinc et d'étain du fait de l'utilisation de laiton et de bronze au lieu de cuivre pur. Nous avons pensé pouvoir tirer de là quelques indications sur la provenance de ces verres rouges et en particulier de ceux à structure feuilletée. L'emploi de la sonde électronique à rayons X à côté du microscope optique nous a permis de savoir que, si une série de verres de la région d'Amiens ne contenait ni Zn ni Sn, il n'en était pas de même pour des verres provenant de la Cathédrale de York datée du XIIe siècle.

La figure 1 donne pour l'un des échantillons étudiés, Y5 (les autres avec des résultats analogues), les courbes relatives à Cu, Zn, Sn fournies par la sonde. Grâce à un étalonnage préalable, ces courbes permettent d'avoir pour des points distants de 10 µm d'un trajet normal aux faces de la vitre (sur une section par un plan normal aux faces) la teneur en ces éléments. Les bruits de fond (à droite) donnent les zéros.

En lissant les variations aléatoires, la courbe du Zn a une forme crénelée à deux valeurs. La plus basse correspond sensiblement au bruit de fond, la plus haute correspond à une valeur unique de la concentration du Zn dans les couches qui en contiennent.

Il en est de même pour la courbe du Sn.

La courbe de Cu est tout à fait différente. On a des maximums de hauteurs différentes; les creux qui les séparent ne descendent jusqu'au bruit de fond que s'ils sont assez larges.

Ces trois courbes ont pourtant des corrélations très importantes. Les valeurs hautes des courbes Zn et Sn se retrouvent aux mêmes points du trajet. La courbe Cu a ses maximums dans les régions à valeur haute des courbes Zn (et Sn). Ces maximums sont d'autant plus *élevés* que les régions correspondantes à valeur haute du Zn sont plus *larges*. Les creux n'atteignent pas le bruit de fond surtout si, dans cette région, les creux du Zn sont très étroits. Un maximum du Cu peut alors correspondre à tout un ensemble de couches étroites et rapprochées du Zn.

Ces particularités des courbes peuvent, selon nous, s'expliquer par l'emploi, lors de la fabrication, de deux verres préparés dans deux pots différents. L'un contient un verre de base, l'autre contient en plus du Cu, accompagné de Zn et de Sn dans le cas où l'on a utilisé du laiton et du bronze pour introduire le cuivre dans le verre.

Ces deux verres n'ont été qu'imparfaitement mélangés par un procédé ou un autre, mais après l'étirage et la mise à plat du verre, on a obtenu dans l'épaisseur une succession de

couches parallèles de chacun des deux verres. S'il n'y avait pas de diffusion, les couches garderaient la même composition. C'est ce qui se passe pour le Zn et le Sn. Mais pour le Cu, la diffusion entraîne une modification de sa répartition.

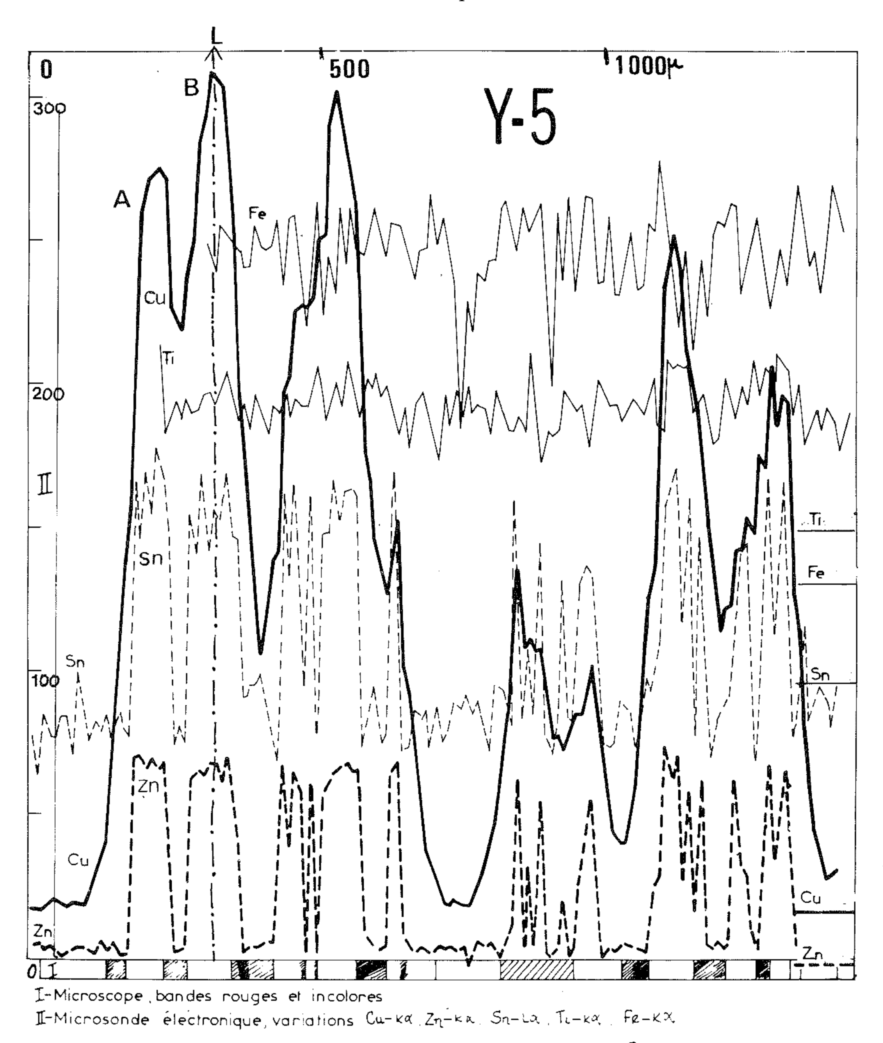


Fig. 1. — Courbes $u(x)$ observées pour divers éléments montrant les couches A et B et la limite L milieu de la couche B —·—·—

Pour vérifier cette hypothèse, on peut faire le calcul de cette diffusion et montrer que l'on peut faire coïncider les résultats du calcul avec l'observation en choisissant convenablement la valeur de y, distance de diffusion, définie par

$$y^2 = \int_0^t 2\,D(\theta)\,d\theta,$$

où D est le coefficient de diffusion du porteur de Cu, variable avec le temps au cours de la fabrication du fait de la variation de la température.

Si $u_0(x)$ est la distribution du Cu au début quand $y=0$, la distribution ultérieure est donnée par

$$(\mathscr{I}) \qquad u(x, y)=\left(\frac{1}{y\sqrt{2\pi}}\right)\int \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{a-x}{y}\right)^2\right]u_0(a)\,da \quad (^1).$$

Ici $u_0(a)$ ne peut avoir que deux valeurs : zéro là où il n'y a pas de Cu, et une valeur constante u_0 là où il y en a, région où il y a aussi du Zn et du Sn et que permettent de connaître les courbes de distribution de ces éléments.

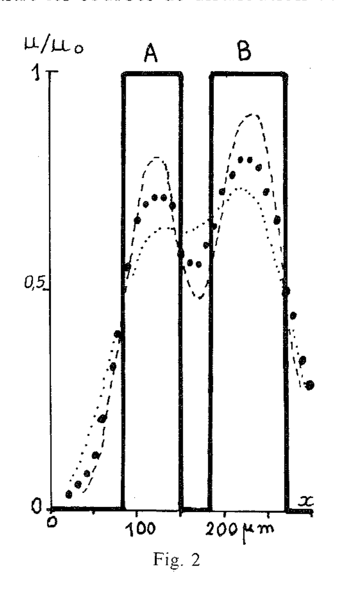


Fig. 2

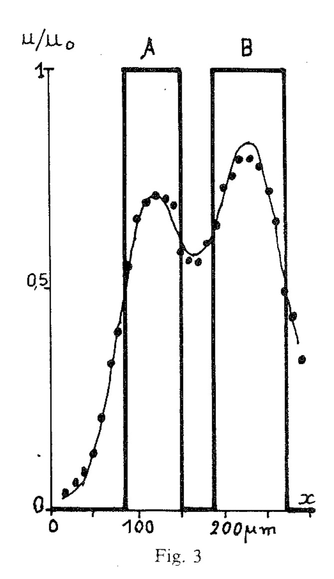


Fig. 3

Fig. 2. — $u(x, y)/u_0$ pour $y=0$ ——, $y=25$ – – –, $y=40$ . . . . µm; $u(x)/u_0$ observé • • •.

Fig. 3. — $u(x, y)/u_0$ pour $y=0$ —— et $y=31,5$ — µm; $u(x)/u_0$ observé • • •.

On a particulièrement étudié la région à gauche dans la figure 1 où se trouvent deux couches A et B de largeur 65 et 85 µm séparées par un intervalle de 35 µm.

La constante u_0 peut être évaluée en tenant compte du fait que la quantité de Cu à gauche d'une limite constituée par le milieu de la couche B n'est pas sensiblement modifiée au cours du temps, le Cu diffusé dans un sens étant compensé par celui diffusé dans l'autre sens à travers cette limite. On pourra donc avoir u_0 en supposant que tout le Cu à gauche de L (*fig.* 1), et que l'on peut obtenir par intégration au-dessus du bruit de fond de la courbe observée, est étalé sur une largeur de 107,5 µm, largeur initiale de la couche A augmentée de la demi-largeur initiale de la couche B. En adoptant l'échelle des ordonnées à gauche de la figure 1, on trouve $u_0=370$ div., valeur naturellement supérieure à celle de u pour chacun des sommets (respectivement 260 div. pour A, 293 div. pour B). Ceci permet d'avoir la courbe $u(x)/u_0$ tirée de l'observation de l'échantillon.

L'intégrale (⊥) donne, calculées pour diverses valeurs de y, les courbes de $u(x, y)/u_0$ que l'on pourra comparer avec la courbe observée.

Dans la figure 2 on voit que les courbes calculées pour $y = 25$ µm et 40 µm encadrent bien la courbe observée. Dans la figure 3 la courbe calculée avec $y = 31{,}5$ µm se confond de façon satisfaisante avec la courbe observée.

La distribution du Cu à la fin de la fabrication peut donc bien s'expliquer par une diffusion de cet élément alors que, placés dans les mêmes conditions thermiques, le Zn et le Sn n'ont pas diffusé.

Dans la figure 1, une div. correspond à $63 . 10^{-6}$ pour le Cu, $78{,}5 . 10^{-6}$ pour le Zn et $11 . 10^{-6}$ pour Sn. La valeur $u = 370$ div. correspond à $23\,000 . 10^{-6}$ pour le Cu au début de la fabrication, tandis que pour le Zn et le Sn on a 5 500 et $1\,000 . 10^{-6}$.

On peut en tirer une évaluation de la teneur en Zn et Sn des laitons et bronzes utilisés. Si l'on suppose qu'il n'y a pas eu de Cu introduit sous une autre forme et si la teneur de ces alliages était la même en ces métaux, on trouve pour cette teneur le nombre 0,22 ce qui est assez satisfaisant.

CONCLUSIONS. — Dans certains verres rouges des vitraux du Moyen Age, la présence de Zn et Sn à côté du Cu, permet de conclure, à la suite de l'étude de la distribution finale de ces éléments, à une fabrication par mélange imparfait d'un verre de base et d'un verre contenant du Cu accompagné par Zn et Sn. Ces métaux proviennent de l'utilisation de laiton et de bronze pour introduire le Cu. La diffusion du Cu dans le verre chaud explique que la répartition du Cu n'est pas semblable à celle de Zn et de Sn, mais que ces répartitions ont une forte corrélation. L'importance de la proportion de Zn est une raison supplémentaire de penser que les verres rouges de la Cathédrale de York proviennent de la région mosane qui s'est trouvée être au Moyen Age un centre exceptionnel de production et d'utilisation de laiton.

(*) Séance du 19 septembre 1977.

(1) A. SOMMERFELD, *Partial Differential Equation in Physics*, Acad. Press, New York, 1949, p. 63-68.

Collège de France,
Laboratoire de Physique corpusculaire,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrodes potentiométriques pour le dosage des gaz en phase gazeuse*. Note (*) de **Canh Tran-Minh** et **Francis Lancelot,** présentée par M. Gaston Charlot.

Des électrodes potentiométriques sensibles aux gaz sont réalisées en vue de doser les gaz en phase gazeuse. On donne le principe de fonctionnement de ces électrodes, les conditions nécessaires pour que le dosage soit réalisable directement en phase gazeuse ainsi que les courbes de réponse vis-à-vis de quelques gaz polluants.

Potentiometric gas-sensing electrodes are constructed in order to measure the concentration of gaseous components in the gas phase. The principle of electrode responses, the operating conditions, as well as the working curves for various gas pollutants sensing electrodes, are given.

INTRODUCTION. — Le couplage d'un élément sensible avec une membrane perméable aux gaz afin de réaliser une électrode sensible aux gaz a été effectué pour la première fois par Clark ([1]). Il a pu ainsi détecter de manière polarographique l'oxygène par sa diffusion à travers une membrane hydrophobe. Cependant, la première électrode potentiométrique est l'électrode de Severinghaus ([2]) permettant le dosage du gaz carbonique. Ce sont, à l'heure actuelle, les deux types d'électrode à membrane hydrophobe perméable qui dosent de manière fiable les gaz en phase gazeuse.

Récemment, d'autres électrodes à diffusion gazeuse utilisant le principe de l'électrode à CO_2 sont réalisées [([3]), ([4])]. Elles ne permettent de doser les gaz qu'en phase dissoute. Il est donc nécessaire de piéger les gaz au préalable dans une solution aqueuse avant de les doser par électrodes à diffusion gazeuse. Nous présentons ici des électrodes associées à des techniques permettant le dosage des gaz directement en phase gazeuse.

PRINCIPE. — Le principe de ces électrodes sensibles aux gaz repose sur le fait que les gaz réagissent avec une phase liquide telle que l'eau pour donner des combinaisons réversibles. Nous avons donc deux équilibres successifs :

$$X_{(\text{gazeux})} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} X_{(\text{dissous})}, \tag{1}$$

$$X_{(\text{dissous})} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} A+Z. \tag{2}$$

Si la concentration de Z est en excès, on peut la supposer constante. Alors l'utilisation d'un élément sensible au composé A donnerait une réponse de ce type :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \sigma K p,$$

σ, K et p représentant la constante de solubilité, la constante d'équilibre et la pression partielle du gaz X relatives aux réactions précédentes [(1) et (2)].

La réalisation pratique de l'électrode se fait suivant la figure 1. Au cours du dosage, le gaz X diffuse à travers la membrane hydrophobe E recouvrant l'électrode et se dissout dans une solution D pour donner une combinaison réversible détectable par l'élément sensible A.

CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT. — Pour le fonctionnement de ces électrodes en phase gazeuse, il est nécessaire d'une part d'obtenir des étalons de gaz fiables en particulier dans les basses teneurs et d'autre part de conserver les éléments entrant dans la composition des électrodes.

La réalisation de mélanges de gaz étalons se fait par méthode dynamique afin de maintenir stables les basses teneurs de ces gaz. On connaît en effet l'adsorption de SO_2 par exemple sur les parois du récipient qui le contient. Nous utilisons à cet effet un banc de dilution dynamique du gaz à analyser. On peut aussi utiliser un banc de dilution équipé d'une cellule à perméation gazeuse.

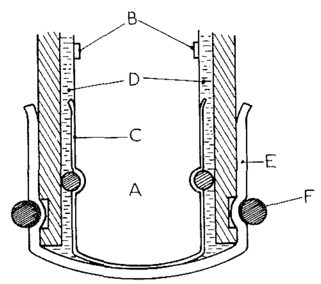


Fig. 1. — A, élément sensible; B, électrode de référence; C, Papier Joseph; D, solution interne; E, membrane hydrophobe; F, joint torique.

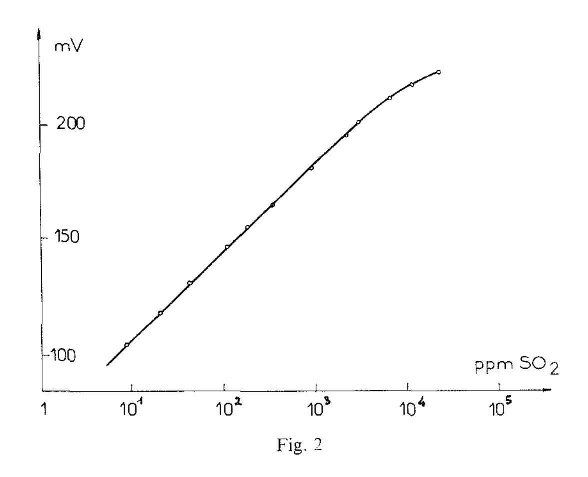


Fig. 2

Pour un fonctionnement correct de l'électrode en phase gazeuse, il est nécessaire que seul le gaz à doser traverse la membrane hydrophobe, afin de ne pas perturber les équilibres chimiques. Le problème se pose en particulier pour la vapeur d'eau qui a tendance à traverser aussi la membrane. Il en résulte une dérive de l'électrode. Afin de limiter le transfert de vapeur d'eau à travers la membrane de l'intérieur vers l'extérieur de l'électrode, il faudrait charger le mélange gazeux en vapeur d'eau. Pour les gaz peu solubles dans l'eau comme l'oxygène et le gaz carbonique, il suffit de faire un barbotage du mélange gazeux dans l'eau.

On ne peut envisager un tel système avec SO_2, NH_3... gaz très solubles dans l'eau. Nous procédons alors à une saturation en vapeur d'eau du gaz diluant (azote) avant sa mise en

contact avec le gaz à doser. La dérive de l'électrode est alors quasiment supprimée. Nous ajoutons aussi des substances permettant d'abaisser la tension de vapeur d'eau dans l'électrolyte interne de l'électrode.

Réponses des électrodes. — Les réponses de différentes électrodes sont données par les figures 2, 3, 4. L'élément sensible utilisé étant l'électrode de verre, la composition de l'électrolyte interne varie suivant le gaz à doser. Elle comporte toujours un sel de fond (NaCl

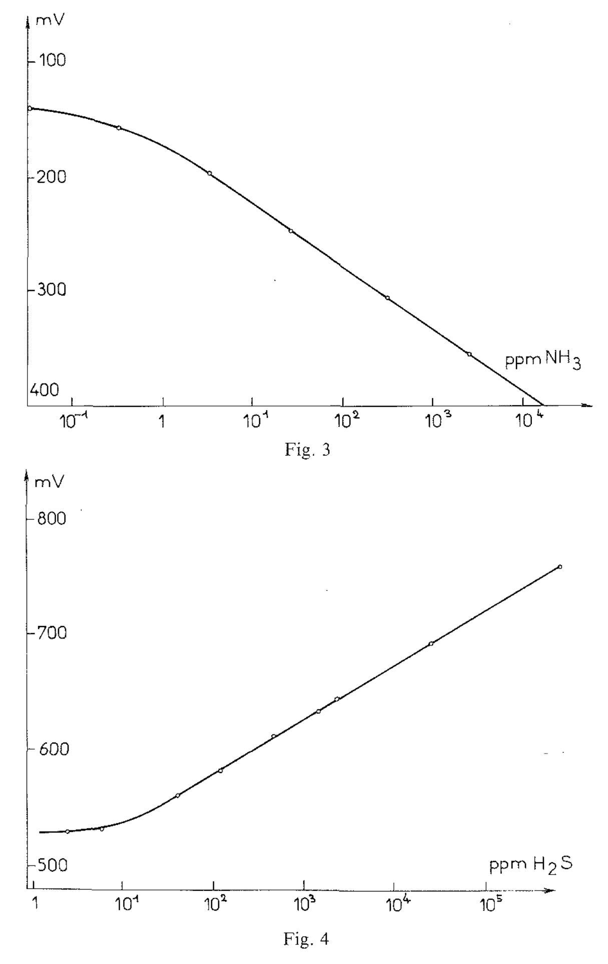


Fig. 3

Fig. 4

ou KCl) qui augmente ainsi la conductivité de la solution et stabilise l'élément de référence. La linéarité de réponse des électrodes est obtenue par réalisation des solutions comportant l'ion conjugué du gaz à doser : bisulfite pour le dosage de SO_2, ammonium pour NH_3 ...

La sélectivité de ces électrodes se situe à trois niveaux : membranes hydrophobes sélectives, solutions d'électrolytes interne de composition bien définie et éléments sensibles bien spécifiques.

(*) Séance du 19 septembre 1977.

([1]) L. C. Clark, *Trans. Am. Soc. Artificial Internal Organs*, 2, 1956, p. 41.
([2]) J. W. Severinghaus et A. F. Bradley, *J. Appl. Physiol.*, 13, 1958, p. 515.
([3]) C. Tran-Minh, J. Y. Robin et F. Lancelot, 2e *Symposium sur la recherche en matière de pollution atmosphérique*, 23-26 novembre 1976, Les Arcs, Savoie.
([4]) J. W. Ross, J. H. Riseman et J. A. Krueger, *Pure Appl. Chem.*, 36, n° 4, 1973, p. 473.

Centre de Chimie Physique,
École nationale supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel,*
42023 *Saint-Etienne Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de polybutadiènes chlorés par réaction de télomérisation.* Note (*) de **Jean-Claude Anthoine** et **Jean-Louis Vernet,** transmise par M. Max Mousseron.

La télomérisation du butadiène avec le tétrachlorure de carbone par catalyse redox a été étudiée suivant la nature du catalyseur et sa concentration par rapport au taxogène, et le rapport de la concentration du taxogène à celle du télogène. On obtient des télomères dont le degré de polymérisation varie de 1 à 1 300. Les DPn ont été évalués par analyse élémentaire, spectrographie de RMN et mesures viscosimétriques. Les polybutadiènes obtenus présentent un enchaînement 1-4 préférentiel et des extrémités chlorés provenant de l'addition du télogène sur le télomère formé.

The telomerization between butadiene and carbon tetrachloride by redox catalysis has been studied according to the nature of the catalyst, its concentration in relation to the taxogene, and the relation of the concentration of the taxogene to that of the telogene. One obtains telomers the degree of polymerization of which varies from 1 to 1,300. The DPn *have been valued through elementary analysis,* RMN *spectrography and viscosimetrical measurements. The polybutadienes thus obtained offer a preferential* 1-4 *chaining and chlorined ends resulting from the addition of telogene with the telomer formed.*

La polymérisation du butadiène a donné lieu à de nombreux travaux [(1), (2)]. On peut théoriquement envisager quatre configurations pour les polybutadiènes. On constate que les polymérisations de type ionique ou polaire permettent d'obtenir, selon les conditions expérimentales choisies, spécifiquement chacun des quatre isomères en quantité très prépondérante. La polymérisation radicalaire, elle, conduit toujours à des mélanges. Dans ce cas, la proportion d'enchaînement 1-2 croît avec la température de réaction de 20 % (— 20°C) à 50 % (100°C) tandis que celle d'enchaînement 1-4 décroît en proportion.

Nous avons, pour notre part, étudié la télomérisation du butadiène avec le tétrachlorure de carbone par catalyse redox (3). Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'obtention de polybutadiènes par cette méthode et à la détermination de leurs structures dont dépendent en grande partie les propriétés physiques.

La télomérisation du butadiène a été étudiée par de nombreux auteurs [(4) à (7)]. Il faut cependant remarquer que les études portent essentiellement sur des bas poids moléculaires (degré de polymérisation DPn = 1 et 2) et que ces auteurs rapportent l'obtention de nombreux isomères [(8), (9)].

Par ailleurs, aucun travail n'a été publié, à notre connaissance, sur l'obtention et la structure de télomères de haut poids moléculaires. Récemment, Pietrasanta et coll. [(10), (11)] ont montré que l'utilisation des métaux de transition et de leurs complexes permettait d'orienter la réaction de télomérisation vers des poids moléculaires élevés. Nous avons étudié de façon systématique l'influence de tous les paramètres de la réaction, à savoir : le rapport r de la concentration du taxogène à celle du télogène ; le rapport c de la concentration du catalyseur à celle du taxogène ; la température ; la nature même du catalyseur et de ses coordinats.

Avec les sels de cuivre ($CuCl_2$, 4 H_2O et CuCl) nous avons obtenu sélectivement le composé de monoaddition. Comme on pouvait le prévoir, il est le résultat d'une addition sélective 1-4. Sa structure a été déterminée par spectrographie infrarouge, de résonance magnétique nucléaire et de masse, et analyse élémentaire, elle correspond à :

(A) $$CCl_3-CH_2-CH=CH-CH_2Cl.$$

On observe bien dans le spectre de RMN la présence des pics correspondants aux deux hydrogènes éthyléniques, et aux quatre hydrogènes méthyléniques. En chromatographie en phase vapeur, on note deux pics très voisins, dans les proportions 25-75 %, attribuables aux isomères 1-4 *cis* et *trans* que nous n'avons pas pu isoler purs. Nous avons ensuite étudié l'influence de la nature du catalyseur sur la télomérisation du butadiène avec le tétrachlorure de carbone. Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau I. Les catalyseurs utilisés pour l'obtention de télomère d'ordre supérieur à 1 sont : le trichlorure de fer en présence de benzoïne; les ferri et ferrocyanures de potassium; le magnésium. Nous avons d'autre part fait varier r entre 0,25 et 100, et c entre 3.10^{-2} et 10^{-4}. Les résultats expérimentaux confirment les trois conclusions fondamentales suivantes :

— lorsque r augmente, le DPn augmente;

— lorsque c diminue, le DPn augmente;

— on vérifie l'influence de la nature du métal de transition et de ses ligands. On peut en déduire et proposer une « échelle d'aptitude » à accroître le DPn pour les différents catalyseurs :

$$Cu^{++} \simeq Cu^{+} < Fe^{+++} < Fe(CN)_6^{4+} \simeq Fe(CN)_6^{3+} \simeq Mg.$$

Dans chaque cas nous avons calculé le DPn par l'analyse élémentaire du chlore, la viscosimétrie, et la spectrographie de RMN.

Comme on le constate dans le tableau I, le pourcentage de chlore décroît avec l'augmentation de la masse moléculaire : ceci confirme le fait que l'on a réellement obtenu des télomères et non des polymères.

TABLEAU I

Téiomérisation du butadiène avec CCl_4 *influence des conditions opératoires*

Catalyseur	$10^2\,c$	r	% Rdt (*)	% Cl	$\overline{DPn}$ Analyse	n	$\overline{DPv}$	$\overline{DPr}$ RMN	% 1-4
$CuCl_2$	1	0,5	95	68,26	1	–	–	1	100
CuCl	1	0,5	95	67,37	1,05	–	–	1	100
$FeCl_3$	1	0,5	75	62,82	1,33	–	–	–	–
$FeCl_3$	1	2	67	52,27	2,18	–	–	–	–
$FeCl_3$	1	5	43	44,03	3,12	–	–	–	–
$FeCl_3$	1	100	47	23,38	8,4	–	–	5	75
$FeCl_3$	0,1	100	41	20,65	10	4,12	46	7	75
$FeCl_3$	0,1	100	27	5,24	47	17,8	315	27	85
$K_4Fe(CN)_6$	3	0,25	30 (**)	9,78	24	–	–	17	89
$K_4Fe(CN)_6$	3	0,5	13	6,45	38	11,8	180	21	79
$K_4Fe(CN)_6$	3	1	12	5,41	46	13,1	204	32	77
$K_4Fe(CN)_6$	3	2	11	3,45	73	28,7	570	–	91
$K_4Fe(CN)_6$	3	3	13	2,70	95	35,4	750	–	85
$K_4Fe(CN)_6$	3	10	18	1,81	142	46,2	1 050	–	86
$K_4Fe(CN)_6$	3	100	14	1,12	232	54	1 300	–	100
$K_4Fe(CN)_6$	0,3	10	18	1,72	153	47,4	1 100	–	95
$K_3Fe(CN)_6$	3	0,5	10	5,5	47	12,8	199	–	81
$K_3Fe(CN)_6$)	3	3	9	2,23	115	36,1	770	–	85
Mg (***)	1	10	10	–	–	31	650	–	–

(*) Temps de réaction 24 h; (**) Temps de réaction de 65 h; (***) Obtention de 1 composé réticulé.

Par étude des spectres de RMN, nous avons pu déterminer, pour les composés de faible masse moléculaire, le degré de polymérisation en comparant les intensités des pics des protons en α du groupe CCl_3 à celles des protons oléfiniques.

Enfin, en ce qui concerne la viscosité mesurée à 30°C dans le benzène, nous avons utilisé la relation de Mark Hawin

$$n = 0{,}01 . M^{0,77} \quad (^{12}),$$

n représente la viscosité intrinsèque du télomère en centimètres cubes par gramme,
M représente la masse moléculaire du télomère en grammes.

TABLEAU II

Caractéristiques d'un polybutadiène

$(CH_2\text{-}CH = CH - CH_2)_n - (CH_2 - CH -)_m$, with the CH of the second unit bearing a side group $CH = CH_2$

Structure	Type de proton	$\delta . 10^{-6}$
1-2	$-CH_2-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	1,25
	$>CH-C=C<$	2,50
	$CH_2=C<$	5,05
	$-CH=C<$	4,75
1-4	$-CH_2-\overset{\vert}{C}=C<$	2,03
	$-CH=CH-$	5, 35

Lorsque l'on compare les DPn calculés à partir de l'analyse élémentaire et de la RMN à ceux obtenus à partir des mesures de viscosimétrie et notés DPv, on constate une forte diminution qui ne peut être attribué à la polydispersité. Ce phénomène peut être facilement interprété si l'on considère les travaux de Kuz'Mina et coll. ([13]). En effet ces auteurs ont montré que, dans les conditions expérimentales de la réaction de télomérisation, plusieurs molécules de tétrachlorure de carbone pouvaient s'additionner sur certaines doubles liaisons d'un polybutadiène. Ceci explique à la fois l'augmentation du taux de chlore et l'accroissement du nombre de protons en α du groupe CCl_3 et sur le groupe CCl. Les DPn des télomères ainsi obtenus par catalyse redox varient de 1 à 1 300 environ.

La détermination de la structure des télomères d'ordre élevé ainsi synthétisés a été effectué en utilisant les résultats de Tanaka et coll. ([14]) et de Binder ([15]) concernant les caractéristiques en spectrographie des polybutadiènes. Ces observations sont rassemblées dans le tableau II.

L'application de la méthode de Tanaka, confirmée par une approche plus simple consistant à déterminer le rapport des protons éthyléniques et non éthyléniques montre que l'on obtient d'une façon générale plus de 80 % d'enchaînement 1-4.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude apparaissent particulièrement intéressants car ils mettent en évidence un nouvel avantage de la catalyse redox par rapport à la catalyse radicalaire en ce qui concerne non seulement l'orientation de la réaction à des degrés de polymérisations choisis, mais aussi la sélectivité de la réaction du point de vue de la structure des produits obtenus.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) W. S. Richardson, *J. Polym. Sc.*, 13, 1954, p. 193.

(2) G. Champetier, *Chimie macromoléculaire*, 1, 1970, p. 201, Hermann, Paris.

(3) M. Assher et D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1887.

(4) R. L. Ehrenfeld, U.S. Patent, 2, 788, 375, 1957.

(5) I. B. Afanas'ev et G. I. Samokhvalov, *Russ. Chem. Rev.*, 38, 1969.

(6) E. Ts. Chukovskaya et R. Kh. Freidlina, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Ser. Khim., 1972, p. 468.

(7) V. L. Zvezdin, G. A. Domrachev et Yu. A. Sangalov, *Zh. Org. Khim.*, 8, (12), 1972, p. 245.

(8) M. Assher, A. Katchalsky et D. Vofsi, *Britsh Patent*, 1.146.463, 1969.

(9) B. A. Arbuzov et V. I. Nikitina, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Otd Khim. Nauk, 1960, p. 1131.

(10) B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 887.

(11) G. Rigal, *Thèse*, Montpellier, 1976.

(12) W. G. Cooper, G. Vaughan, D. E. Eaves et R. W. Madden, *J. Polym. Sc.*, 50, 1961, p. 159.

(13) Kuz'Mina, Tifhomirov, Belov, Kalaus, Kogan et Berdnikova, *Vest Leningrad. Univ., S.S.S.R.*, 16, 1976, p. 152.

(14) Y. Tanaka et Y. Takeuchi, *J. Polym. Sc.*, 9, part. 2, 1971, p. 43.

(15) J. L. Binder, *J. Polym. Sc.*, 1, Part A, 1963, p. 17.

(16) E. B. Dongala, *Thèse*, Montpellier, 1977.

Laboratoire de Chimie appliquée,
U.E.R. Sciences et Techniques,
Centre Universitaire de Toulon,
83130 *La Garde.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'haptènes en série stéroïde. Mise en place d'un chaînon carboxyméthyle, positionné sur le C 7 de la cortisone et du cortisol.* Note (*) de **Danièle Duval, Roger Condom** et **Roméo Emiliozzi,** présentée par M. Léon Velluz.

La bromuration en 7 de la cortisone, suivie de la condensation malonique puis de la saponification et décarboxylation, conduit aux dérivés carboxyméthyl-7 dans les deux orientations possibles.

Les épimères 7 α et 7 β sont séparés, le passage au cortisol effectué.

Les antigènes obtenus à partir de ces nouveaux composés par condensation avec une sérum-albumine ont été préparés.

Bromination of cortisone on C 7 followed by malonic condensation, saponification and decarboxylation led to 7 carboxymethyl derivatives in both orientations. Epimers 7 α and 7 β were separated, reduction to cortisol derivatives carried out.

Antigens were prepared from these haptens.

L'objectif des recherches conduites par notre groupe ([1]) vise à obtenir des anticorps antistéroïde de grande spécificité. Pour ce but et, selon l'observation de Midgley en 1970 ([2]), nous avons préparé des antigènes en série œstrogène, androgène, progestagène, corticostéroïde [([3]) à ([8])] dont les haptènes précurseurs ont des bras positionnés sur les carbones 1, 6, 7, 15 : ce faisant, le rattachement au support immunogène s'effectue en dehors des groupements fonctionnels du stéroïde.

En accord avec d'autres auteurs [([9]) à ([17])], il est montré que ce mode de fixation a la faculté d'induire la production d'anticorps hautement spécifiques.

Précédemment, nous avons décrit une voie permettant de créer le chaînon carboxyméthyle au niveau du C 7 des stéroïdes présentant la structure oxo-3 ène-4 et hydroxy-3 β ène-5 [([7]), ([8])]. Elle rejoint la méthode d'obtention de cyanométhyl-7 β stéroïdes décrite par ailleurs ([18]).

Nous décrivons dans cette Note la préparation des haptènes dérivés de la cortisone (trioxo-3.11.20 dihydroxy-17 α.21 pregnène-4) et du cortisol (dioxo-3.20 trihydroxy-11 β.17 α.21 pregnène-4).

A notre connaissance la presque totalité des antigènes préparés à partir de ces deux substances l'ont été par l'intermédiaire de leurs groupements fonctionnels, plus spécialement à partir de leur C 21.

L'action du formol en milieu acide sur la cortisone conduit au dioxo-3.11 *bis*-méthylène dioxy-17 α.20.20.21 pregnène-4, F 252-254°. Ce dernier composé traité par l'éthylène dioxy-2 butane en milieu acide fournit l'éthylène dioxy-3 oxo-11 *bis*-méthylène dioxy-17 α.20.20.21 pregnène-5 (I), F 189-192°.

L'action du N bromo succinimide avec irradiation sur le composé (I) conduit à un mélange brut d'épimères bromés 7 α et 7 β.

Après condensation de ce mélange avec le diéthylsodiomalonate, saponification et décarboxylation, on obtient le mélange des épimères (II *a*) et (II *b*).

Ces épimères sont séparés par chromatographie de partage sur colonne et identifiés pour chacun d'entre eux par spectroscopie RMN.

Par traitement par l'acide formique, respectivement de (II *a*) et (II *b*), on accède aux haptènes correspondants : le trioxo-3.11.20 carboxyméthyl-7 α dihydroxy-17 α.21

pregnène-4 (III *a*), F 240-243° et le trioxo-3 . 11 . 20 carboxyméthyl-7 β dihydroxy-17 α . 21 pregnène-4 (III *b*), F 207-210°.

L'action du tritertiobutoxyalumino hydrure de lithium sur l'ester méthylique de (II *a*) fournit, après saponification, l'éthylène dioxy-3 carboxyméthyl-7 α hydroxy-11 β *bis*-méthylène dioxy-17 α . 20 . 20 . 21 pregnène-5 (IV *a*).

BMD
O
O
O
I
BMD
O
O
O
R_1
R_2
IIa ; IIb
CH_2OH
C=O
OH
BMD
HO
O
O
R_1
R_2
IVa ; IVb
O
O
R_1
R_2
IIIa ; IIIb
CH_2OH
C=O
OH
HO
O
R_1
R_2
Va ; Vb
BMD=

	R_1	R_2
a	H	CH_2CO_2H
b	CH_2CO_2H	H

Par traitement de (IV *a*) par l'acide formique on obtient l'haptène correspondant : le dioxo-3 . 20 carboxyméthyl-7 α trihydroxy-11 β . 17 α . 21 pregnène-4 (V *a*), F 204-205°.

De même la réduction de l'ester méthylique de l'épimère (II *b*) conduit après saponification à l'éthylène dioxy-3 carboxyméthyl-7 β hydroxy-11 β *bis*-méthylène dioxy-17 α . 20 . 20 . 21 pregnène-5 (IV *b*).

Le traitement de (IV *b*) par l'acide formique fournit l'haptène correspondant : le dioxo-3 . 20 carboxyméthyl-7 β trihydroxy-11 β . 17 α . 21 pregnène-4 (V *a*), F 166-170°.

Les analyses élémentaires et les spectres infrarouges et RMN des composés nouveaux sont en accord avec les structures attendues.

La condensation de ces haptènes avec la sérum-albumine bovine par la méthode aux anhydrides mixtes ([19]) conduit aux antigènes correspondants. L'immunisation de Lapins par ces antigènes a été effectuée et l'étude des immunsérums produits est en cours.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

([1]) R. Emiliozzi, R. Condom, D. Duval et M. Linder, Contrat D.G.R.S.T. n° 73.7.1043 et Contrat I.N.S.E.R.M. n° 76.1.134.4.

([2]) A. R. Midgley et G. D. Niswender, *Steroid Assay by Protein Binding*, *Genève*, 2nd Karolinska Symposium on Research Methods in Reproductive Endocrinology, Diczfalluzy, éd.; *Acta Endocr. Kbh.*, supp. 147, 1970, p. 320.

([3]) R. Condom, D. Duval et R. Emiliozzi, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 303.

([4]) R. Condom et R. Emiliozzi, *Steroids*, 23, n° 4, 1974, p. 483-498.

([5]) M. Linder, B. Desfosses et R. Emiliozzi, *Steroids*, 29, n° 2, 1977, p. 161.

([6]) R. Condom, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 139.

([7]) D. Duval, M. Azzaro et R. Emiliozzi, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 77.

([8]) D. Duval, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 1003.

([9]) H. R. Lindner, E. Perel et A. Friedlander, in *Research on Steroids*, M. Finkelstein, C. Conti, A. Klopper et C. Cassano, éd., Pergamon Press, 4, 1970, p. 197.

([10]) D. Exley, M. G. Johnson et P. D. G. Dean, *Steroids*, 18, n° 5, 1971, p. 605-620.

([11]) F. Bauminger, H. R. Lindner et A. Weinstein, *Steroids*, n° 6, 1973, p. 847.

([12]) F. C. Den Hollander, B. D. van Weemen et G. F. Woods, *Steroids*, 23, n° 4, 1974, p. 549.

([13]) A. Weinstein, H. R. Lindner, A. Friedlander et S. Bauminger, *Steroids*, 20, n° 6, 1972, p. 789.

([14]) C. D. Jones et N. R. Mason, *Steroids*, 25, n° 1, 1975, p. 23.

([15]) A. Tsuji, M. Smulowtiz, J. S. C. Liang et D. K. Fukushima, *Steroids*, 24, n° 6, 1974, p. 739.

([16]) W. J. Riley, E. R. Smith, D. M. Robertson et A. E. Kellie, *J. Steroid Biochem.*, 3, 1972, p. 357.

([17]) J. P. Raynaud, G. Azadian-Boulanger et R. Bucourt, *J. Pharmacol.*, Paris, 5, 1974, p. 27.

([18]) T. That Thang et F. Winternitz, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 809.

([19]) J. R. Vaughan Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

Université de Nice,
Laboratoire de Chimie-Physique organique,
U.E.R.-D.M.,
parc Valrose,
06034 *Nice Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alkyl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5 substituées en 1.3.* Note (*) de **André Étienne, André Le Berre, Georges Lonchambon, Jacques Roques** et **Bernard Lemmens,** présentée par M. Marc Julia.

Les isocyanates d'alkyle (méthyle et allyle) réagissent avec les alkyl (méthyl, éthyl) formimidates d'éthyle pour fournir trois types de produits : alkylcarbamoyl-2 alkyl-1 formimidates d'éthyle (mono-addition à 50°), (dialkyl-2'.4' allophanoyl)-2 alkyl-1 formimidates d'éthyle (di-addition à 120°) et trialkyl-1.3.6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5 (cyclocondensation à 120°).

Avec les alkylformimidates d'éthyle, l'isocyanate de phényle est dimérisé, à 50°, en diphényl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine, laquelle réagit ensuite (120°) pour donner les triazines diphénylées-1.3 et alkylées-6. D'autres triazines phénylées-1 et dialkylées-3.6 sont obtenues (120°) à partir de l'isocyanate de phényle et des alkylcarbamoyl-2 alkyl-1 formimidates d'éthyle.

Le produit de base de cette série, la diméthyl-1.3 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5 s'obtient difficilement (120°) par réaction du formimidate d'isoamyle avec l'isocyanate de méthyle.

The alkyl (methyl and allyl) isocyanates react with the alkyl (methyl, ethyl) ethylformimidates to give successively three kinds of products : 2-alkylcarbamoyl 1-alkyl ethylformimidates (first addition at 50°), 2-(2',4'-dialkylallophanoyl) 1-alkyl ethylformimidates (second addition at 120°), 1,3,6-trialkyl 2,4-dioxo 1,2,3,4-tetrahydro 1,3,5-triazines (cyclization at 120°).

With alkyl ethylformimidates, the phenylisocyanate is dimerized, at 50°, into 1,3-diphenyl 2,4-dioxo diazetidine, which reacts then, at 120°, to give 1,3-diphenyl and 6-alkyl triazines. 1-Phenyl and 3,6-dialkyl triazines are obtained also, at 120°, from the phenylisocyanate and the 2-alkylcarbamoyl 1-alkyl ethylformimidates.

Finally, the isoamylformimidate and methyl isocyanate, give with difficulty, at 120°, the 1,3-dimethyl 2,4-dioxo 1,2,3,4-tetrahydro 1,3,5-triazine.

Après avoir décrit la réaction du benzimidate d'éthyle avec les isocyanates d'alkyle et d'aryle, qui donne, notamment, des dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5 N-alkylées et arylées en 1.3.6 [(1), (2)], nous généralisons maintenant ce procédé de formation de triazines en utilisant des alkylformimidates d'alkyle.

Tout d'abord, on précise que la réaction des alkylformimidates d'alkyle avec les isocyanates d'alkyle ne donne les triazines **4** et **7**, avec des bons rendements, que par l'intermédiaire des produits de mono et de di-addition **2**, **3** et **6**.

Ainsi, l'acétimidate (ou méthylformimidate) d'éthyle, **1** *a*, (1 mol) donne, à 50° (16 h), sans solvant, avec l'isocyanate de méthyle ou d'allyle (1 mol), les méthyl ou allyl carbamoyl-2 méthyl-1 formimidates d'éthyle, **2** *a* ou **2** *b*. En revanche, le composé correspondant ne se forme pas avec l'isocyanate de phényle dans les conditions sus-indiquées. Signalons au passage que les produits **2** *a* et **2** *b* s'hydrolysent rapidement, par l'humidité ambiante, en acétyl-1 méthyl (et allyl)-3 urées, **5** *a* et **5** *b*, composés déjà préparés par action de l'anhydride acétique sur les urées monosubstituées correspondantes [(3), (4)].

A une température plus élevée, soit 120° (16 h) au lieu de 50°, les dérivés carbamoylés **2** *a* et **2** *b* réagissent, respectivement, avec une autre mole d'isocyanate de méthyle ou d'allyle pour fournir les (diméthyl-2'.4' ou diallyl-2'.4' allophanoyl)-2 méthyl-1 formimidates d'éthyle, **3** *a* et **3** *b*. Cependant, ces produits sont préparés, plus directement, dans les conditions précitées, avec l'imino-éther **1** *a* (1 mol) et l'isocyanate de méthyle ou d'allyle (2 mol).

Enfin, à 120° (5 h), mais en présence de triéthylamine (1 %), sous pression, dans l'éthanol, les dérivés allophanoylés **3** *a* et **3** *b* donnent les triazines correspondantes **4** *a* et **4** *b*. La réaction directe de l'isocyanate de méthyle ou d'allyle avec l'imino-éther **1** *a* (en présence de NEt_3) ne fournit pas d'aussi bons résultats qu'avec le benzimidate d'éthyle car on obtient ici des mélanges des triazines attendues **4** *a* et **4** *b* et de l'isocyanurate de triméthyle ou de

triallyle. Il est à noter que la triméthyl-1.3.6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **4** *a*, avait déjà été obtenue, par l'un de nous, soit par chauffage, à 190°, du chlorhydrate du diméthyl-1.3 imino-1′ éthyl-5 biuret ([5]), soit à partir du diméthyl-1.3 biuret et du chlorure d'acétyle ([6]).

Avec l'acétimidate d'éthyle et l'isocyanate de phényle, on observe un processus différent. Ainsi, à 50° (16 h), sans solvant, on isole d'abord le dimère de l'isocyanate de phényle (diphényl-1.3 dioxo-2.4 diazétidine, F_{inst} 174-176°), l'acétimidate d'éthyle servant d'activeur ([7]). Cependant, lorsque la réaction est effectuée à 120° (5 h), sans solvant (+ NEt_3), on obtient uniquement la diphényl-1.3 méthyl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **4** *c*. Aux températures intermédiaires, avec ou sans NEt_3, on isole toujours

R-C(OC2H5)=NH (1) —OCNR′, θ=50°→ R-C(OC2H5)=NCONHR′ (2) —H2O (−C2H5OH)→ RCONHCONHR′ (5)

1: a) R=CH3 ; b) R=C2H5

2: a) R=R′=CH3 ; b) R=CH3, R′=CH2-CH=CH2 ; c) R=C2H5, R′=CH3 ; d) R=C2H5, R′=CH2-CH=CH2

5: a) R=R′=CH3 ; b) R=CH3, R′=CH2-CH=CH2 ; c) R=C2H5, R′=CH3 ; d) R=C2H5, R′=CH2-CH=CH2

1 —2 OCNR′, θ=120°→ 3 ; 2 —OCNR′, θ=120°→ 3 ; 2 —OCNR″, θ=120°→ 6

1 —(OCNC6H5)2, θ=120° (NEt3) (−C2H5OH)→ 4

3: R-C(OC2H5)=NCON(R′)CONHR′ ; a) R=R′=CH3 ; b) R=CH3, R′=CH2-CH=CH2 ; c) R=C2H5, R′=CH3 ; d) R=C2H5, R′=CH2-CH=CH2

3 —θ=120° (NEt3) (−C2H5OH)→ 4

6: R-C(OC2H5)=NCON(R′)CONHR″ ; a) R=R′=CH3, R″=CH2-CH=CH2 ; b) R=R′=CH3, R″=C6H5 ; c) R=C2H5, R′=CH3, R″=CH2-CH=CH2 ; d) R=C2H5, R′=CH2-CH=CH2, R″=C6H5

6 —θ=120° (NEt3) (−C2H5OH)→ 7

4: a) R=R′=CH3 ; b) R=CH3, R′=CH2-CH=CH2 ; c) R=CH3, R′=C6H5 ; d) R=C2H5, R′=CH3 ; e) R=C2H5, R′=CH2-CH=CH2 ; f) R=C2H5, R′=C6H5

H-C(OC5H11)=NH (8) —2 OCNCH3 (NEt3), θ=120° (−C5H11OH)→ 9

7: a) R=R′=CH3, R″=CH2-CH=CH2 ; b) R=R′=CH3, R″=C6H5 ; c) R=C2H5, R′=CH3, R″=CH2-CH=CH2 ; d) R=C2H5, R′=CH2-CH=CH2, R″=C6H5

un mélange du dimère précité et du produit **4** *c*. D'ailleurs, l'action directe de ce dimère (1 mol), à 120° (5 h), sans solvant (+ NEt_3), avec le méthylformimidate d'éthyle (1 mol), **1** *a*, donne effectivement le dérivé **4** *c*.

Ces réactions ont été étendues au premier homologue du méthylformimidate d'éthyle, le propionimidate d'éthyle, **1** *b*. On constate que celui-ci fixe l'isocyanate de méthyle ou d'allyle, dans les mêmes conditions qu'avec le composé **1** *a*, pour fournir successivement, les produits de mono-addition **2** *c* ou **2** *d* (16 h à 50°, sans solvant) et de di-addition **3** *c* ou **3** *d* (16 h à 120°, sans solvant) puis de cyclisation **4** *d* ou **4** *e* (5 h à 120°, dans l'éthanol + NEt_3). Signalons aussi que les imidates carbamoylés **2** *c* et **2** *d* se transforment, sous l'action de l'humidité de l'air, en les propionyl-1 méthyl (et allyl)-3 urées correspondantes, **5** *c* et **5** *d*.

D'autre part, comme son homologue inférieur **1** *a*, l'imino-éther **1** *b* favorise la formation du dimère de l'isocyanate de phényle, à 50° (16 h), sans solvant; ce dimère, à 120° (5 h), sans solvant (+ NEt_3), fournit ensuite la triazine diphénylée-1.3 éthylée-6 **4** *f*.

Les alkylcarbamoyl-2 alkyl-1 formimidates d'éthyle **2** sont capables de fixer des isocyanates différents de ceux qui leur ont donné naissance.

Ainsi, l'isocyanate d'allyle (1 mol) réagit avec les dérivés méthylcarbamoylés **2** *a* et **2** *c* (1 mol), à 120° (16 h), sans solvant, pour donner respectivement les méthyl-2′ allyl-4′ allophanoyl-2 méthyl (et éthyl)-1 formimidates d'éthyle, **6** *a* et **6** *c*. Il en est de même avec l'isocyanate de phényle et les composés **2** *a* et **2** *d*, à 120° (5 h), qui fournissent les imidates allophanoylés correspondants **6** *b* et **6** *d*.

Ces allophanoylimidates **6** *a*, **6** *b*, **6** *c* et **6** *d* se cyclisent, à 120° (5 h), dans l'éthanol (+ NEt_3), pour donner, respectivement, les allyl-1 diméthyl-3.6, phényl-1 diméthyl-3.6 allyl-1 méthyl-3 éthyl-6 et phényl-1 allyl-3 éthyl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazines-1.3.5, **7** *a*, **7** *b*, **7** *c* et **7** *d*.

On prépare, ainsi, des triazines diversement substituées en 1.3.6 par la réaction des alkylformimidates d'éthyle **1** et des isocyanates d'alkyle ou de phényle, mais les réactions sont plus difficiles à mettre en œuvre qu'avec le benzimidate d'éthyle ([1]), en raison d'une stabilité moins grande des alkyl imino-éthers **1** par rapport à celle de leurs analogues arylés. Cette instabilité est particulièrement remarquable pour le composé le plus simple, le formimidate d'éthyle, lequel n'a pas été isolé, à notre connaissance, comme entité chimique définie [([8]), ([9])].

Nous avons alors préparé un formimidate homologue plus stable, c'est-à-dire celui d'isoamyle **8**. Ce produit est obtenu par réaction du formamide avec l'alcool isoamylique, en présence de chlorure de benzoyle ([9]). Par chauffage à 120° (5 h), sans solvant (+ NEt_3), du composé **8** (1 mol) avec l'isocyanate de méthyle (2 mol), on obtient, avec de faibles rendements, la diméthyl-1.3 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 triazine-1.3.5, **9**. Ce produit, qui pourrait être le dérivé de base de toute la série des triazines que nous avons préparées, a déjà été obtenu par une autre méthode, à savoir l'isomérisation, à 160°, de la diméthoxy-2.4 triazine-1.3.5 ([10]).

Les études ont été arrêtées à ce stade bien que beaucoup d'autres dérivés triaziniques alkylés et arylés puissent être obtenus par les méthodes ayant fait l'objet de cette Note et des précédentes [([1]), ([2])]. Elles pourraient être reprises si des utilisations de ces produits étaient trouvées, car certains composés analogues, obtenus par d'autres méthodes, décrits dans des brevets, seraient doués de propriétés herbicides sélectives [([11]), ([12]), ([13])].

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — *Méthyl ou éthyl-1 méthyl ou allyl carbamoyl-2 formimidates d'éthyle* **2**. — Méthyl-1 méthylcarbamoyl-2, $C_6H_{12}N_2O_2$, $É_{0,3}$ 94-96°, n_D^{22} 1,458, **2** *a*. Méthyl-1 allylcarbamoyl-2, $C_8H_{14}N_2O_2$, $É_{0,3}$ 100-102°, n_D^{22} 1,469, **2** *b*. Éthyl-1 méthylcarbamoyl-2, $C_7H_{14}N_2O_2$, $É_{0,3}$ 90-91°, n_D^{22} 1,461, **2** *c*. Éthyl-1 allylcarbamoyl-2, $C_9H_{16}N_2O_2$, $É_{0,3}$ 98-100°, n_D^{22} 1,472, **2** *d*.

Acyl-1 méthyl ou allyl-3 urées **5**. — Acétyl-1 méthyl-3, $C_4H_8N_2O_2$, F_{inst} 176-178°, Litt. : 180° ([3]), **5** *a*. Acétyl-1 allyl-3, $C_6H_{10}N_2O_2$, F_{inst} 118-120°, Litt. : 113-114° ([4]), **5** *b*.

Propionyl-1 méthyl-3, $C_5H_{10}N_2O_2$, F_{inst} 160-162°, **5** *c*. Propionyl-1 allyl-3, $C_7H_{12}N_2O_2$, F_{inst} 85-87°, **5** *d*.

Méthyl ou éthyl-1 (dialkyl ou alkylphényl-2′.4′ allophanoyl)-2 formimidates d'éthyle **3** et **6**. — Méthyl-1 (diméthyl-2′.4′ allophanoyl)-2, $C_8H_{15}N_3O_3$, $É_{0,3}$ 97-99°, n_D^{21} 1,480, **3** *a*. Méthyl-1 (diallyl-2′.4′ allophanoyl)-2, $C_{12}H_{19}N_3O_3$, $É_{0,3}$ 99-101°, n_D^{21} 1,491, **3** *b*.

Éthyl-1 (diméthyl-2′.4′ allophanoyl)-2, $C_9H_{17}N_3O_3$, $É_{0,3}$ 100-102°, n_D^{21} 1,479, **3** *c*. Éthyl-1 (diallyl-2′.4′ allophanoyl)-2, $C_{13}H_{21}N_3O_3$, $É_{5,3}$ 100-102°, n_D^{21} 1,488, **3** *d*.

Méthyl-1 (méthyl-2′ allyl-4′ allophanoyl)-2, $C_{10}H_{17}N_3O_3$, $É_{0,3}$ 96-98°, n_D^{21} 1,490, **6** *a*. Méthyl-1 (méthyl-2′ phényl-4′ allophanoyl)-2, $C_{13}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 89-91° (*i*-PrOH), **6** *b*.

Éthyl-1 (méthyl-2′ allyl-4′ allophanoyl)-2, $C_{11}H_{19}N_3O_3$, $É_{0,3}$ 98-100°, n_D^{22} 1,487, **6** *c*. Éthyl-1 (allyl-2′ phényl-4′ allophanoyl)-2, $C_{16}H_{21}N_3O_3$, **6** *d* (huile indistillable).

Dioxo-2.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *triazines*-1.3.5 *substituées en* 1.3.6 **4** et **7**. – Triméthyl-1.3.6, $C_6H_9N_3O_2$, F_{inst} 95-97° (*i*-PrOH), Litt. : 99° [(5), (6)], **4** *a*. Diallyl-1.3 méthyl-6, $C_{10}H_{13}N_3O_2$, $É_{0,3}$ 137-139°, n_D^{21} 1,526, **4** *b*. Diphényl-1.3 méthyl-6, $C_{16}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 249-251° (EtOH), **4** *c*. Diméthyl-1.3 éthyl-6, $C_7H_{11}N_3O_2$, F_{inst} 91-93° (*i*-PrOH), **4** *d*. Diallyl-1.3 éthyl-6, $C_{11}H_{15}N_3O_2$, $É_{0,3}$ 133-135°, n_D^{21} 1,527, **4** *e*. Diphényl-1.3 éthyl-6, $C_{17}H_{15}N_3O_2$, F_{inst} 224-226° (*i*-PrOH), **4** *f*.

Allyl-1 diméthyl-3.6, $C_8H_{11}N_3O_2$, $É_{0,3}$ 140-142°, n_D^{21} 1,533, **7** *a*. Phényl-1 diméthyl-3.6, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, F_{inst} 180-182° (*i*-PrOH), **7** *b*. Allyl-1 méthyl-3 éthyl-6, $C_9H_{13}N_3O_2$, $É_{0,3}$ 137-139°, n_D^{22} 1,524, **7** *c*. Phényl-1 allyl-3 éthyl-6, $C_{14}H_{15}N_3O_2$, F_{inst} 136-138° (*i*-PrOH), **7** *d*.

Diméthyl-1.3 *dioxo*-2.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *triazine*-1.3.5, $C_5H_7N_3O_2$, F_{inst} 159-161° (*i*-PrOH), Litt. : 164° (10), **9**.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) A. Étienne, A. Le Berre, G. Lonchambon, J. Roques et B. Lemmens, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 537.

(2) A. Étienne, A. Le Berre, G. Lonchambon, J. Roques et B. Lemmens, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 33.

(3) A. W. Hofmann, *Chem. Ber*, 14, 1881, p. 2725-2735.

(4) R. L. Rowland, W. L. Perry et S. Gerstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3691.

(5) A. Étienne et B. Bonte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1419.

(6) A. Étienne, G. Lonchambon et P. Giraudeau, travaux non publiés.

(7) On rappelle que l'isocyanate de phényle se dimérise en présence de composés nucléophiles (phosphines, pyridine, etc.).

(8) F. Schaeffer et G. Peters, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2778-2785.

(9) R. Ohme et E. Schmitz, brevet Est-allemand n° 57 119 (1967); *Chem. Abstr.*, 68, 1968, 114092r.

(10) A. Piskala, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2587.

(11) Bayer AG (H. G. Schlee, K. Sasse et L. Eue), brevet Ouest-allemand n° 2 254 200 (1974).

(12) Bayer AG (G. Buettner, E. Klauke et K. Sasse), brevet Ouest-allemand n° 2 311 662 (1974).

(13) Dupont de Nemours, EI and Co (K. Lin, J. B. Wommack et J. J. Fuchs), brevet Ouest-allemand, n° 2 326 358 (1973).

Conservatoire national
des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cristallisation de verres réfractaires obtenus par pressage à chaud des gels.* Note (*) de **Michel Decottignies, Shiam Mukherjee, Jean Phalippou** et **Jerzy Zarzycki,** présentée par M. Ivan Peychès.

La dévitrification de verres obtenus par pressage à chaud des gels, permet d'accéder à des matériaux vitrocéramiques réfractaires. On met en évidence l'effet de la pression, de la teneur en eau et de la température d'élaboration du verre sur le comportement de celui-ci à la cristallisation.

Devitrification of glasses obtained by hot-pressing of gel is a way of preparing refractory glass-ceramics. The effect of pressure, water content and temperature of glass formation on crystallization behaviour is examined.

Les matériaux vitrocristallins sont obtenus en deux étapes : la première étant l'élaboration du verre, la deuxième la cristallisation contrôlée de celui-ci. Les verres réfractaires du système SiO_2-La_2O_3 peuvent être convertis en matériaux vitrocéramiques ([1]). La méthode de fusion des gels est bien adaptée à l'élaboration des verres de ce système. Cependant, le pressage à chaud est une technique qui permet la conversion du gel en verre en abaissant considérablement la température d'élaboration [([2]), ([3])].

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Le gel conduisant au verre à 5 % en poids de La_2O_3 dans le système SiO_2-La_2O_3 est préparé par hydrolyse et polycondensation du tétraméthoxysilane en présence d'une solution alcoolique de nitrate de lanthane ([1]). Après déshydratation jusqu'à 800°C le gel est converti en verre par pressage à chaud sous une pression P_0 de $4{,}26 \cdot 10^7$ N/m^2, selon une technique déjà exposée dans le cas de la silice ([4]). Deux modes de pressage différents conduisent aux verres A et B :

— le verre A résulte d'un pressage isotherme à 1 200°C pendant 1 h et contient une centaine de parties par million de OH^- ;

— le verre B est obtenu par un pressage « éclair » jusqu'à 1 365°C et contient 400 parties par million de OH^-.

Les verres obtenus sont translucides et opalescents. Leur densité est de 2,295 et leur cristallinité est très faible. Seules deux faibles raies à 3,13 et 2,94 Å ainsi que la raie la plus intense du quartz à 3,34 Å apparaissent pour le verre A. Dans le cas du verre B, le spectre de diffraction ne fait apparaître aucune raie. Ce pressage « éclair » est par conséquent très bien adapté à la conversion gel-verre. La microstructure du verre B observée par microscopie électronique soit par transmission directe, soit au moyen de la technique des répliques de carbone, révèle une démixtion sous la forme de gouttelettes de 500 Å environ. Les caractéristiques du verre obtenu par pressage sont identiques à celles du verre obtenu par fusion ([1]).

Les deux verres immédiatement après leur synthèse, sont soumis à l'intérieur de la presse à un traitement de cristallisation à 1 200 ou 1 300°C. L'application ou le relâchement de la pression lors du traitement du verre A permet d'étudier l'influence de ce paramètre sur la cristallisation. L'échantillon démoulé est analysé au moyen de la diffraction de rayons X. L'évolution de la cristallinité est suivie à partir des intensités des raies par une méthode quantitative de diffraction. La silice cristallise sous la forme du quartz α et de cristobalite α

dont les raies les plus intenses sont respectivement à 3,34 et 4,05 Å. La conversion des phases haute température (forme β) en forme basse température (forme α) est suffisamment rapide [5] pour s'effectuer lors du refroidissement de l'échantillon dans la presse.

En plus des raies attribuables à la silice, deux raies peu intenses à 3,13 Å et 2,94 Å apparaissent sur tous les spectres des échantillons ayant subi le traitement de cristallisation. Elles sont vraisemblablement attribuables à un composé silice-lanthane bien qu'il ne s'agisse pas du disilicate comme pourrait le laisser prévoir le diagramme d'équilibre [6] et les études antérieures sur la cristallisation du gel ou du verre [(1), (7)].

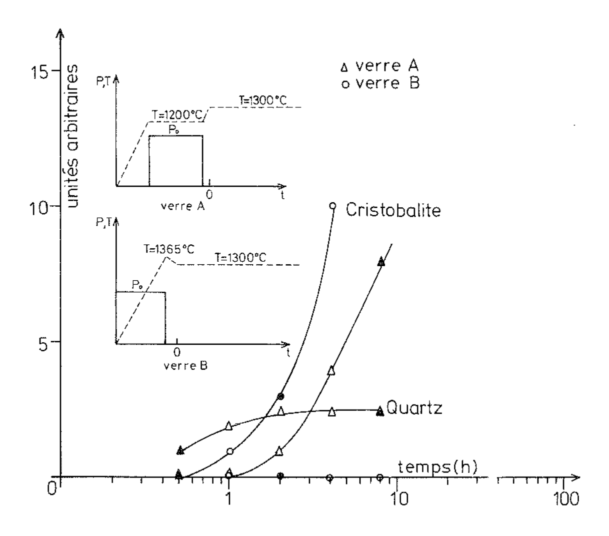


Fig. 1. — Cinétique de cristallisation du verre 95 % SiO_2, 5 % La_2O_3 à 1 200°C.

L'intensité de la raie de 2,94 Å est constante pour tous les échantillons traités ayant même surface exposée au rayonnement incident. La phase cristalline correspondante est donc présente en quantité constante quel que soit le temps de traitement. Cette raie est choisie comme étalon pour suivre la croissance du quartz et de la cristobalite. L'évolution de chacune des phases de la silice est exprimée par le rapport de l'intensité de la raie la plus intense correspondante à l'intensité de la raie à 2,94 Å.

Lors du traitement thermique à 1 200°C (*fig.* 1), la première phase cristalline qui apparaît est le quartz; elle atteint une quantité limite au bout d'une centaine d'heures et est toujours en plus grande quantité dans le verre A que dans le verre B. La cristobalite n'est décelable qu'au bout d'un traitement de quelques heures. Apparaissant plus rapidement dans le verre B que dans le verre A, sa vitesse de croissance y est aussi plus élevée. La pression appliquée lors du traitement thermique favorise la formation du quartz (*fig.* 2).

Lors des traitements thermiques à 1 300°C, le processus de cristallisation s'effectue de la même manière (*fig.* 3) :

— apparition du quartz comme première phase cristalline de la silice dans le verre A bien qu'il soit en quantité moindre que dans le cas du traitement à 1 200°C. Il est même totalement absent dans le verre B;

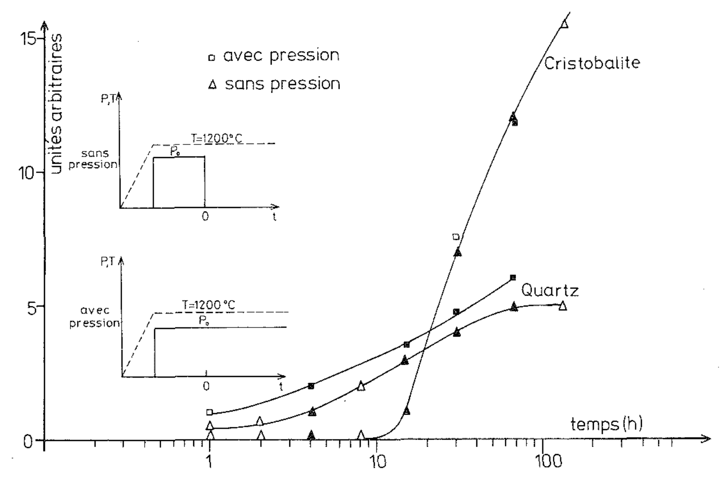


Fig. 2. — Effet de la pression sur la cinétique de cristallisation du verre A à 1 200°C.

— apparition de la cristobalite au bout d'un temps plus court dans le verre B. Sa vitesse de croissance est aussi plus élevée dans ce dernier.

Cependant aucun effet de la pression n'a pu être révélé à 1 300°C sur la cristallisation dans le cas du verre A.

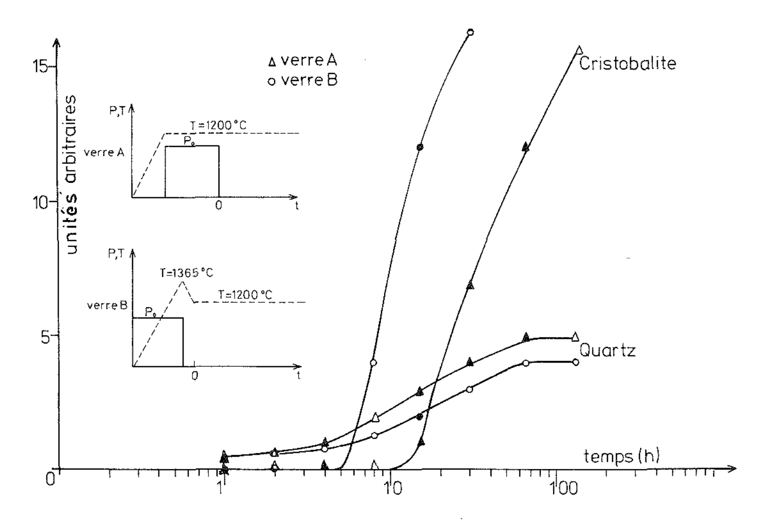


Fig. 3. — Cinétique de cristallisation du verre 95 % SiO_2, 5 % La_2O_3 à 1 300°C.

INTERPRÉTATION. — Le diagramme pression température de la silice ([8]) permet de rendre compte de la nature des phases cristallines qui apparaissent lors du traitement de dévitrification du verre. Aux températures de 1 200 et 1 300°C, la phase cristalline la plus représentative dans un stade avancé de cristallisation est la cristobalite qui est la phase stable.

L'application de la pression P_0 au cours du traitement thermique favorise la cristallisation sous forme de quartz; ce fait est en accord avec l'accroissement de la température de transition quartz β-cristobalite β avec la pression (1 050°C en l'absence de pression et 1 200°C sous la pression P_0).

Les deux modes de pressage employés conduisent à deux verres dont le comportement est différent. Ainsi, la cristobalite apparaît plus rapidement dans le verre B que dans le verre A. Cet effet est en relation avec la différence de teneur en eau des deux verres. Les ions hydroxyle agissent comme minéralisateurs, favorisant ainsi la formation de la phase cristalline stable ([9]). Enfin, la cristallisation est fonction de la température de pressage utilisée pour obtenir le verre. L'effet est particulièrement évident dans le cas de la cristallisation à 1 300°C (*fig.* 3). Le quartz, phase stable aux températures peu élevées apparaît dans le verre A pressé à 1 200°C mais est totalement absent dans le verre B synthétisé par un pressage « éclair » au-dessus de 1 300°C. Il est probable que les cristaux de quartz initiés à la température de 1 200°C se développent lors du traitement à 1 300°C.

En conclusion, le pressage à chaud permet d'obtenir des verres réfractaires à des températures très modérées. Ils présentent une homogénéité remarquable et des caractéristiques très proches de celles des verres obtenus par fusion. Par des traitements thermiques convenables, ces verres sont convertibles en matériaux vitrocéramiques. Nous avons pu mettre en évidence l'effet minéralisateur de l'eau et l'effet de la pression qui favorise l'apparition des phases cristallines denses.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

([1]) S. P. Mukherjee, J. Zarzycki et J. P. Traverse, *J. Non Cryst. Solids*, 11, 341, 1976.
([2]) H. Dislich, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 10, 363, 1971.
([3]) G. J. McCarthy et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, 639, 1971.
([4]) M. Decottignies, J. Phalippou et J. Zarzycki, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 265.
([5]) G. D. Rieck et J. M. Stevels, *J. Soc. Glass Technol.*, 35, 284, 1951.
([6]) N. A. Toropov et I. A. Bondar, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Otdelenie Khim. Nauk., 5, 740, 1961.
([7]) S. P. Mukherjee, J. Zarzycki, J. P. Traverse et J. M. Badie, *J. Non Cryst. Solids*, 20 455, 1976.
([8]) F. Ch. Kracek, *Polymorphism* (*Encyclopaedia Britannica*, 1953).
([9]) F. E. Wagstaff, S. D. Brown et J. B. Cutler, *Phys. Chem. Glasses*, 5, 76, 1964.

Laboratoire de Sciences des Matériaux,
Laboratoire des Verres du C.N.R.S.,
Université de Montpellier-II,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpies de mélange du diéthoxy-2.2 propane avec l'heptane, le benzène et le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de **Roger Meyer, Gérard Giusti** et **Monique Meyer,** transmise par M. Max Mousseron.

Les enthalpies de mélange du diéthoxy-2.2 propane avec l'heptane, le benzène et le tétrachlorure de carbone ont été mesurées à 298.15 K à l'aide d'un microcalorimètre « Picker ».

The excess enthalpies of 2,2-diethoxypropane with heptane, benzene and carbon tetrachloride have been measured at 298,15 K as a function of composition.

1. Introduction. — La mesure des enthalpies de mélange du diethoxy-2.2 propane entre dans le cadre de l'étude thermodynamique des systèmes binaires d'acétals. Ces recherches ont déjà fait l'objet de plusieurs mémoires [(1), (2), (3)].

2. Partie Expérimentale. — Les enthalpies de mélange ont été mesurées à 298,15 K avec un microcalorimètre dynamique « Picker » à écoulement continu [(4), (5)]. Le processus expérimental a été précisé dans un mémoire antérieur (2). Le diethoxy-2.2 propane (D.E.2.2.P.), produit Fluka, a été mis à reflux sur sodium puis distillé avec une colonne à bande tournante. Avant chaque utilisation une mesure de densité et un spectre infrarouge sont effectués afin de déceler une éventuelle décomposition du produit en alcool et dérivé carbonylé. Les solvants, produits commerciaux pour spectroscopie, sont déshydratés sur tamis moléculaires, leur pureté est supérieure à 99,5 moles pour cent.

Tableau I

Valeurs des paramètres de l'équation (1)

Système	A	σ (A)	B	σ (B)	C	σ (C)	D	σ (D)	σ H^E/J.mole^{-1}
D.E.2.2.P. + heptane.....	1 649	3,7	192	7	306	137	–	–	2,6
D.E.2.2.P. + benzène.....	403	1,1	273	2,6	– 138	22	185	31	0,8
D.E.2.2.P. + tétrachlorure de carbone...........	– 1 815	1,4	– 220	3	80	33	–	–	1,0

3. Résultats, discussion. — Les résultats experimentaux consignés dans les tableaux II à IV ont été lissés par la méthode des moindres carrés à l'aide de la relation :

$$H^E = x(1-x)[A+B(1-2x)+C(1-2x)^2+D(1-2x)^3], \quad (1)$$

où x représente la fraction molaire de l'acétal. Les paramètres A, B, C, D leur écart type respectif, ainsi que l'écart type sur les valeurs expérimentales $\sigma(H^E)$ sont reportés dans le tableau I. L'écart type $\sigma(H^E)$ est défini par la relation (2) :

$$\sigma(H^E) = (\delta^2/m-n)^{1/2}, \quad (2)$$

avec

$$\delta = \Sigma(H^E_{exp} - H^E_{cal}),$$

où m, nombre de points expérimentaux; n, nombre de paramètres dans l'équation (1).

TABLEAU II

Enthalpie de mélange du système D.E.2.2.P. + *heptane à* 298. 15 k

x	H^E/J.mole^{-1}	δH^E/J.mole^{-1} (*)	x	H^E/J.mole^{-1}	δH^E/J.mole^{-1} (*)
0,236 4	322,5	5,3	0,510 3	411,8	0,5
0,253 4	334,5	2,6	0,527 6	410	1,3
0,270 4	348	2,7	0,544 9	407,5	2,2
0,287 4	359	1,6	0,562 2	404	3
0,304 5	367	− 1,3	0,579 5	399,5	3,6
0,321 5	375,5	− 2,4	0,596 8	392,5	2,7
0,338 6	383,5	− 2,8	0,614 2	385	2,2
0,355 7	391	− 2,6	0,631 5	376,5	1,7
0,372 8	399	− 0,6	0,648 9	368	2,2
0,390	403	− 1,6	0,666 3	357	1,3
0,407 1	407	− 1,5	0,683 7	345,5	0,8
0,424 3	408,5	− 2,7	0,701 1	330,5	− 2
0,441 5	410	− 3	0,718 6	320	− 0,6
0,458 7	411,8	− 2,1	0,736 1	303,5	− 1,6
0,475 9	412	− 1,9	0,753 5	287,5	− 2,5
0,493 1	412,2	− 0,8	0,771 0	269	− 4,7

(*) $\delta H^E = H^E_{exp} - H^E_{cal}$.

Les valeurs expérimentales des enthalpies d'excès des systèmes étudiés diminuent quand on passe de l'heptane au benzène et au tétrachlorure de carbone.

Pour le système D.E.2.2.P. + heptane les enthalpies d'excès sont positives, la courbe représentative des valeurs de H^E en fonction de la fraction molaire en acétal est sensiblement

TABLEAU III

Enthalpie de mélange du système D.E.2.2.P. + *benzène à* 298,15 K

x	H^E/J.mole^{-1}	δH^E/J.mole^{-1} (*)	x	H^E/J.mole^{-1}	δH^E/J.mole^{-1} (*)
0,086 2	51	0,6	0,355 1	108,5	− 0,3
0,097 8	55,5	0	0,371 0	108,4	− 0,7
0,109 4	60,5	0	0,387 3	108,2	− 0,9
0,121 3	65	− 0,1	0,403 8	108	− 0,7
0,133 4	69,5	0	0,420 6	107	− 1,1
0,145 6	74	0,2	0,437 8	106	− 1,1
0,158 0	78	0,3	0,455 2	105	− 0,8
0,170 7	81,5	0	0,473 0	104	0
0,183 5	85,5	0,5	0,491 2	102	0
0,196 5	88,5	0,2	0,509 6	100	0,6
0,209 8	91,5	0,1	0,528 5	96,5	0
0,223 2	94,5	0,3	0,547 7	93,5	0,4
0,236 9	97	0,2	0,567 3	90	0,6
0,250 8	99	− 0,1	0,587 2	86	0,6
0,265 0	102	0,7	0,607 6	82	1
0,279 3	103,5	0,3	0,628 4	77,5	1,1
0,294 0	105	0,2	0,649 6	73	1,5
0,308 9	106	− 0,2	0,693 4	62	0,8
0,324 0	107	− 0,3	0,739 0	50,5	0
0,339 4	108	− 0,2	0,786 6	36	− 3,6

(*) $\delta H^E = H^E_{exp} - H^E_{cal}$.

symétrique par rapport à $x=0{,}5$. Nous avons interprété nos résultats en terme d'interaction entre les surfaces moléculaires en utilisant les relations établies par H. Kehiaian et coll. (6).

Si on utilise la valeur de l'enthalpie d'interéchange « aliphatique-acétal » que nous avons déterminée précédemment (3) : $h^{+}_{a-ac}=6\,100$ J.mole^{-1}, les résultats expérimentaux sont parfaitement reproduits, les écarts observés étant inférieurs à 6 %.

Une étude théorique des systèmes binaires : acétal + heptane est en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

TABLEAU IV

Entalpie de mélange du système D.E.2.2.P. + CCl_4 *à* 298,15 K

x	H^E/J.mole^{-1}	δH^E/J.mole^{-1} (*)	x	H^E/J.mole^{-1}	δH^E/J.mole^{-1} (*)
0,143 2	− 234	0,5	0,423 8	− 450,5	0,5
0,156 1	− 251,5	0,2	0,440 8	− 453,5	0,1
0,169 3	− 269	− 0,4	0,458 1	− 453,7	1,4
0,182 6	− 286	− 1,1	0,475 7	− 454,8	0,6
0,196 1	− 301	− 0,3	0,493 6	− 453,5	1
0,209 9	− 316,5	− 0,5	0,511 8	− 451,5	0,8
0,223 7	− 331	− 0,5	0,530 2	− 449	− 0,2
0,237 8	− 345,5	− 1	0,548 9	− 444	0
0,252 1	− 358	− 0,1	0,568 0	− 440	− 2,3
0,281 3	− 382,5	0	0,587 4	− 431,5	− 1,5
0,296 2	− 393,5	0,1	0,607 0	− 422	− 1,1
0,311 4	− 403	1	0,627 1	− 412	− 2
0,326 7	− 413	0,5	0,647 4	− 399,5	− 1,8
0,342 3	− 422	0,1	0,668 1	− 384	− 0,3
0,358 1	− 430	− 0,1	0,689 2	− 368	0
0,374 2	− 436	0,6	0,710 6	− 349,5	1
0,390 4	− 442	0,4	0,732 4	− 330	1,3
0,407 0	− 446,5	0,7	0,754 6	− 308	2,3

(*) $\delta H^E = H^E_{exp} - H^E_{cal}$.

Le système D.E.2.2.P. + benzène présente des enthalpies d'excès positives pour des solutions dont la fraction molaire en acétal est inférieure à : 0,9. Dans ce domaine de concentration l'effet endothermique dû à la rupture des interactions entre les molécules de la même espèce est donc prédominant. Pour des solutions très concentrées en acétal les valeurs de H^E sont faibles mais négatives, l'effet compensateur exothermique dû aux interactions spécifiques entre les molécules d'acétal et les molécules de benzène est plus important que l'effet endothermique.

Les enthalpies de mélange du D.E.2.2.P. avec le tétrachlorure de carbone sont négatives. Elles traduisent une interaction spécifique importante entre les atomes d'oxygène de l'acétal et les atomes de chlore de l'halogénure d'alkyle comparable à celle observée avec les éthers (7).

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) R. Meyer, G. Giusti, M. Meyer et E. J. Vincent, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 413.

(2) R. Meyer, G. Giusti, M. Meyer et E. J. Vincent, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 87.

([3]) R. MEYER, G. GIUSTI, E. J. VINCENT et M. MEYER, *Thermochimica Acta*, 19, 1977, p. 153.
([4]) P. PICKER, C. JOLICŒUR et J. E. DESNOYERS, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 1969, p. 469.
([5]) C. JOLICŒUR, P. PICKER et J. E. DESNOYERS, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 1969, p. 485.
([6]) H. V. KEHIAIAN, K. SOSNKOWSKA-KEHIAIAN et R. HRYNIEWICZ, *J. Chim. Phys.*, 1971, p. 922.
([7]) L. A. BEATH et A. G. WILLIAMSON, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 1969, p. 51.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences et Techniques
de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CATALYSE. – *Effet de la taille des particules de platine supporté par les oxydes minéraux sur la chimisorption du monoxyde d'azote.* Note (*) de **Abdelhamid Ghorbel, Can Hoang-Van, Paul Meriaudeau** et **Stanislas Jean Teichner,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Un contact prolongé entre le monoxyde d'azote et des catalyseurs au platine supporté, finement dispersé, conduit à la formation d'un complexe paramagnétique, probablement de la forme $Pt\langle^{O}_{NO}$. Ce complexe ne semble se former que sur des petits cristallites métalliques d'un diamètre de 15 à 20 Å environ. Ce résultat constitue ainsi un exemple de chimisorption sensible à la structure.

A long contact between nitric oxide and finely dispersed supported platinum catalysts leads to the formation of a paramagnetic complex, presumably of the form $Pt\langle^{O}_{NO}$. *This complex seems to be formed only on small platinum crystallites of a diameter of the order of* 15-20 Å. *This result is thus an example of a structure sensitive chemisorption.*

Les métaux nobles (platine, rhodium, ...) supportés par les oxydes minéraux sont appelés à jouer un rôle important dans le domaine de la lutte contre la pollution, dont un des objectifs est l'élimination des oxydes d'azote des gaz d'échappement. Il est donc particulièrement intéressant de caractériser l'état de NO adsorbé à température ambiante sur les métaux de la mine du platine.

Dans une précédente Note ([1]), trois d'entre nous ont montré que le monoxyde d'azote donnait lieu à une réaction lente, à température ambiante, avec le platine déposé sur une alumine amorphe, conduisant à une espèce paramagnétique dont la concentration, déterminée par RPE, est maximale après 3 à 5 jours de contact. Récemment, l'un d'entre nous ([2]) a montré que cette espèce paramagnétique est à l'origine d'une bande d'absorption infrarouge située vers 1 850 cm^{-1} pouvant être attribuée à un complexe du type $Pt\langle^{O}_{NO}$, formé par suite de l'adsorption de NO sur un atome de platine préalablement oxydé au cours d'un contact prolongé avec ce gaz.

La présente Note concerne l'effet de la taille des particules de platine sur la formation du complexe $Pt\langle^{O}_{NO}$. Les spectres RPE ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre « Varian E_3 » fonctionnant à 9 300 MHz. La concentration en espèces paramagnétiques a été déterminée grâce à un étalonnage au moyen du sulfate de cuivre pentahydraté. L'interaction avec le monoxyde d'azote (soigneusement purifié) sous 200 Torr a été réalisée à température ambiante pendant 5 jours et le système était ensuite refroidi à 77 K en vue de l'enregistrement du spectre RPE.

Différents oxydes minéraux, préparés au laboratoire (Al_2O_3 amorphe et gamma, silice) ou de provenance industrielle (Ketjen, Degussa) ont été utilisés pour le dépôt du platine selon une méthode d'imprégnation déjà décrite ([3]). La dispersion du platine (rapport du nombre d'atomes métalliques superficiels au nombre total d'atomes de métal), a été déterminée soit par chimisorption d'hydrogène ([4]) soit par chimisorption et thermodésorption du monoxyde de carbone ([5]).

Le tableau I indique les caractéristiques des catalyseurs étudiés, la température de la réduction effectuée sous 400 Torr d'hydrogène pendant 3 h, la dispersion du platine ainsi que la présence ou l'absence du complexe $Pt\langle^{O}_{NO}$ déterminée par la spectrographie RPE [1].

TABLEAU I

% Pt	Support	Température de réduction	Dispersion %	espèce paramagnétique
de 0,6 à 4,8 (*)	Al_2O_3 amorphe (103 m^2/g)	500°C	de 88 à 33	oui
2	Al_2O_3 γ (230 m^2/g)	500°C	68	oui
2	SiO_2 (100 m^2/g)	500°C	9	non
2	SiO_2-Al_2O_3 Ketjen (13 % Al_2O_3)	500°C	29	non
5,8	SiO_2-Al_2O_3 Ketjen (13 % Al_2O_3)	500°C	24	non
2	SiO_2-Al_2O_3 Ketjen (13 % Al_2O_3)	300°C	39	oui
0,6 à 5	Al_2O_3 δ (oxyde P Degussa) 110 m^2/g	500°C	37 - 45	oui

(*) Échantillons de teneurs différentes en platine, *voir* tableau II.

Il ressort clairement de ce tableau que la formation du complexe paramagnétique n'est observée que lorsque la dispersion du platine dépasse 30 % environ.

Dans le cas des catalyseurs Pt/Al_2O_3 amorphe, de différentes teneurs en platine, où la dispersion est toujours supérieure à 30 %, le tableau II indique l'évolution, avec la teneur en métal, du nombre N de spins rapporté à un atome de platine superficiel et exprimé en unités arbitraires (colonne 3).

TABLEAU II

% Pt	Dispersion %	N par atome de platine en surface (u.a.)
0,6	88	151
2	62	153
3,7	38	128
4,8	33	78

Le nombre N est sensiblement constant pour des teneurs en métal ne dépassant pas 2 % environ, mais décroît au-delà de ce pourcentage. L'examen au microscope électronique des catalyseurs Pt/Al_2O_3 amorphe [6] a montré que pour les catalyseurs contenant jusqu'à

2 % de platine, ce métal se trouve sous forme de petites particules de 15-20 Å environ. Au-dessus de 2 % de platine, de grosses particules métalliques de 50-100 Å apparaissent à côté de petits cristallites de 15-20 Å [6].

Ainsi, seules les petites particules de platine paraissent actives dans la formation du complexe $\mathrm{Pt}\langle^{O}_{NO}$. Cet effet de la dimension des cristallites de platine est aussi corroboré par l'examen au microscope électronique du catalyseur Pt/SiO_2-Al_2O_3 à 2 % de platine. En effet, les clichés de microscopie électronique de ce catalyseur réduit à 500°C, qui par ailleurs ne donne pas de complexe paramagnétique avec le monoxyde d'azote (tableau I), montrent une dispersion très hétérogène avec des amas de platine de tailles variant entre 40 et 200 Å. Très peu de cristallites de taille inférieure à 40 Å sont présents. En revanche, ce même catalyseur réduit à 300°C, actif dans la formation du complexe paramagnétique (tableau I), présente un grand nombre de petits cristallites métalliques d'un diamètre de 20 Å environ.

Selon van Hardeveld et coll. [7], l'existence de petites particules de platine favorise l'apparition d'atomes métalliques situés en positions particulières (arêtes, sommets...) et possédant des propriétés électroniques et catalytiques différentes de celles de l'ensemble du cristallite métallique. Il est probable que la formation du complexe $\mathrm{Pt}\langle^{O}_{NO}$ a lieu sur ces atomes métalliques particuliers qui constituent la majeure partie des atomes d'un petit cristallite de métal d'un diamètre de 15-20 Å [8]. En tout état de cause, les résultats obtenus dans ce travail fournissent un des rares exemples de chimisorption « exigeante » ou sensible à la structure, par analogie avec les réactions « exigeantes » au sens de Boudart [9].

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) A. Ghorbel, P. Meriaudeau et S. J. Teichner, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 739.
(2) A. Ghorbel et M. Primet, *J. Chim. Phys.*, 73, 1976, p. 89.
(3) C. Hoang-Van, P. A. Compagnon et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1226.
(4) P. A. Compagnon, C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2311.
(5) C. Hoang-Van, A. Ghorbel, B. Pommier et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 355.
(6) A. Renouprez, C. Hoang-Van et P. A. Compagnon, *J. Catal.*, 34, 1974, p. 411.
(7) R. van Hardeveld et F. Hartog, 4e *Congr. Intern. Catal.*, Moscou, 1968, Akademiai Kiado, éd., II, 1971, p. 308.
(8) G. C. Bond, 4e *Congr. Intern. Catal.*, Moscou, 1968, Akademiai Kiado éd., II, 1971, p. 266.
(9) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty et C. G. Harkins, *J. Catal.*, 6, 1966, p. 92.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis,
Tunis,
Tunisie
et
Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétique Chimiques,
L.A. n° 231 du C.N.R.S.,
Université Claude-Bernard,
Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

ELECTROCHIMIE. — *Oxydation anodique du manganèse dans des solutions de sels de manganèse.* Note de **Bouzid Messaoudi, Gérard Poillerat** et **Jean Brenet,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation anodique du Mn dans des solutions de sels de Mn est étudiée. Le système Mn/Mn $(ClO_4)_2 + NaClO_4$ semble le plus intéressant pour l'application aux générateurs.

The anodic oxidation of Mn *in some solutions of* Mn *salts have been studied. The* Mn/Mn $(ClO_4)_2 + NaClO_4$ *system seems to exhibit some interesting properties for cells applications.*

L'oxydation anodique du manganèse à l'état métallique a été peu étudiée, même dans le cas de solutions de sels de Mn [(1) à (5)]. Le couple Mn/Mn^{2+} présente un potentiel normal de l'ordre de $-1,2$ V/E.C.S. qui peut être intéressant pour des générateurs. Le diagramme d'équilibre du système Mn-H_2O [(6), (7)] prévoit une instabilité du manganèse. Nous avons cherché à préciser les conditions de corrosion dans le chlorure, le nitrate, le sulfate et le perchlorate de manganèse en solution concentrée (molaire ou plus). Nous présentons ici nos premiers résultats.

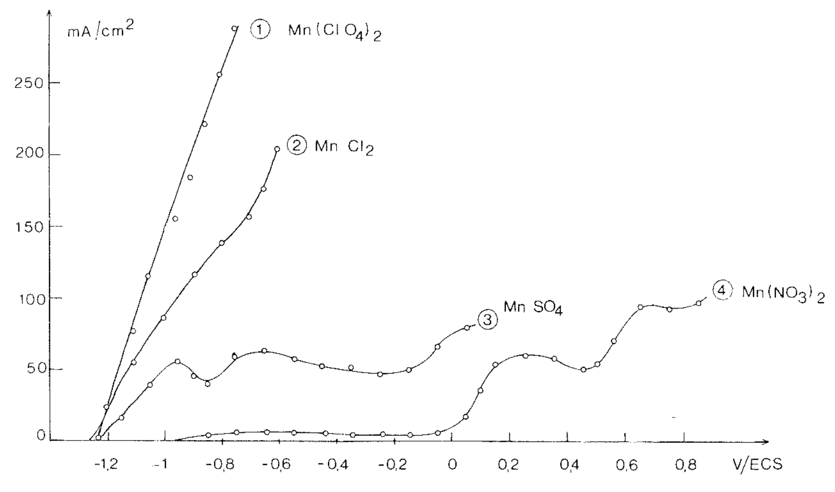


Fig. 1. — Courbes de polarisation du manganèse.
Solutions d'électrolytes 2,5 M. Électrode immobile-solution agitée.

Les sels de manganèse sont des produits purs pour analyse. Le pH varie de 0,3 à 3,2 suivant les solutions étudiées. Les solutions sont desoxygénées par barbotage d'azote. Le manganèse est de pureté 99,9 %.

Les tracés des courbes de polarisation ont été effectués avec un montage classique. Pour certaines manipulations, nous avons utilisé une électrode à disque tournant. La contre-électrode, de platine, est isolée par un fritté du compartiment anodique.

Sur la figure 1, deux types de comportements apparaissent. Pour le chlorure et le perchlorate, les réactions sont rapides, pour le sulfate la réaction est plus lente et enfin pour le nitrate la réaction est nettement lente et la vitesse devient notable seulement pour une surtension de $+0,9$ V. Dans le cas du sulfate, une polarisation de concentration semble

intervenir pour limiter le courant en dessous de 60 mA/cm^2 tant que la surtension est inférieure à +1,1 V.

Compte tenu de ces premiers résultats et en envisageant Mn comme anode éventuelle dans des générateurs, nous avons examiné plus particulièrement l'oxydation anodique dans les

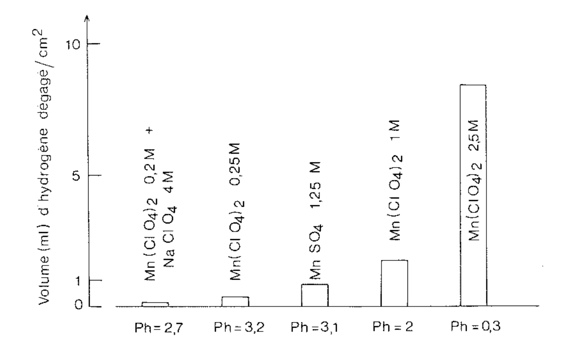


Fig. 2. — Corrosion spontanée du manganèse, sans agitation.
Volume d'hydrogène dégagé pour une surface de 1 cm^2 en 25 jours.

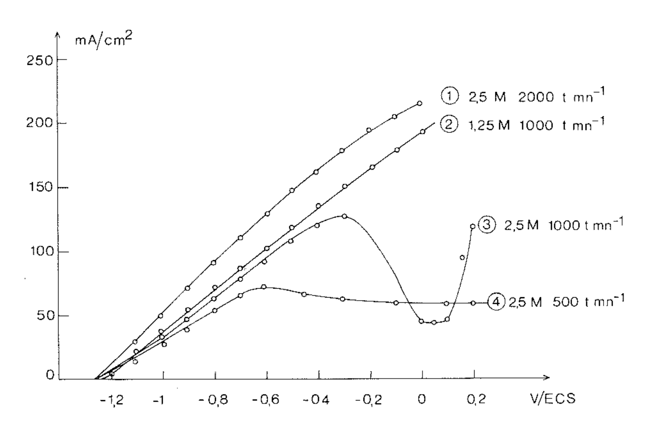


Fig. 3. — Courbes de polarisation du manganèse dans des solutions de sulfate de Mn.
Électrode de Mn à disque tournant.

solutions de sulfate et de perchlorate de Mn. Toutefois, préalablement, nous avons examiné la corrosion spontanée de Mn dans ces milieux en mesurant le volume d'hydrogène dégagé sur une plaquette de Mn placée verticalement dans une solution non agitée. La figure 2, en accord avec les résultats de Hurlen ([4]), met en évidence une corrélation entre le volume d'hydrogène dégagé et le pH de la solution quel que soit l'électrolyte. Le manganèse apparaît comme relativement stable dans les milieux les plus dilués.

A l'aide d'une électrode à disque tournant, nous avons étudié l'oxydation anodique du manganèse dans des solutions de sulfate de Mn de diverses concentrations et pour plusieurs vitesses de rotation (*fig.* 3). Ces résultats conduisent à admettre que la limitation du courant mise en évidence sur la figure 1 provient de la diffusion insuffisante des produits de réaction. En effet, quand on opère en solution plus diluée ou à plus grande vitesse de rotation, ce

phénomène diminue ou disparaît. Nous n'obtenons donc pas de passivation nette comme dans les solutions de phosphate de Mn ([8]). Il se forme cependant une couche noire sur l'électrode qui ne semble pas ralentir la réaction si la diffusion des espèces formées à l'électrode est suffisante. Néanmoins, la limitation du courant sur une électrode immobile ne paraît pas favorable à l'utilisation d'un tel système dans un générateur.

Les courbes intensité-potentiel pour diverses concentrations de perchlorate de Mn (*fig.* 4) montrent que pour des surtensions assez faibles, on obtient des densités de courant

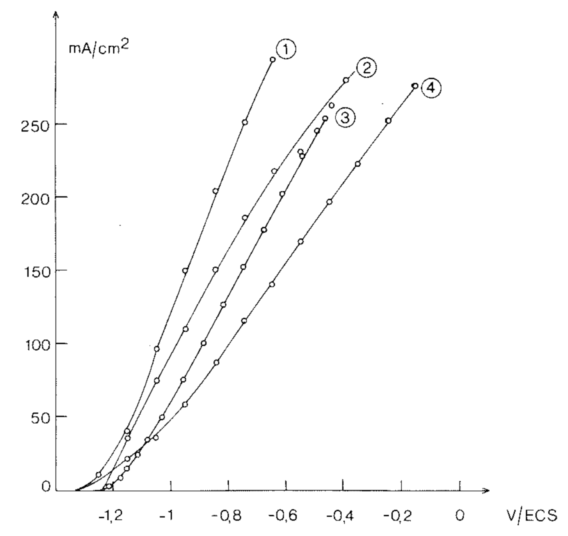


Fig. 4. — Courbes de polarisation du manganèse dans des solutions de perchlorate de Mn : (1) 1 et 1,5 M (courbes superposées); (2) 2,5 M; (3) Mn $(ClO_4)_2$ 0,2 M + $NaClO_4$ 4 M; (4) 0,5 M; Électrode de Mn à disque tournant, 1 000 tr/mn^{-1}.

importantes. Pour une concentration 1 M la corrosion spontanée est encore importante, elle devient faible pour 0,5 M environ, mais alors son pH varie au cours de l'oxydation de Mn. Cela est dû probablement à la réduction des protons possible aux potentiels envisagés. L'électrode serait alors le siège de plusieurs réactions simultanées. Ceci justifierait l'absence de droite de Tafel. Une réaction en solution suivant l'oxydation du manganèse et mettant en jeu les ions Mn^{2+} et H^+ n'est pas non plus à exclure.

Nous avons alors étudié des solutions contenant du Mn $(ClO_4)_2$ de concentration inférieure à 0,5 M dans lesquelles nous ajoutons du $NaClO_4$ pour augmenter la conductibilité et diminuer la variation du pH. Les premiers résultats obtenus (*fig.* 4) dans une solution 0,2 M en Mn $(ClO_4)_2$ et 4 M en $NaClO_4$ montrent un comportement semblable à des solutions plus concentrées en Mn $(ClO_4)_2$ (mais sans $NaClO_4$) sauf aux faibles surtensions. Sur l'électrode, nous observons la formation d'une couche de Mn $(OH)_2$ identifiée par rayons X. Cette couche s'oxyde à l'air pour donner du MnOOH ou du γ Mn_2O_3. Nous avons donc un échange de deux électrons suivant la réaction :

$$Mn + 2\,H_2O \leftrightarrows Mn\,(OH)_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-.$$

Pour les faibles surtensions ($\eta < +110$ mV), nous avons une zone de Tafel.

En conclusion, ces premiers résultats mettent en évidence l'intérêt des systèmes Mn/Mn $(ClO_4)_2$, $NaClO_4$ qui permettent d'obtenir des densités de courant importantes pour des surtensions moyennes tout en ne donnant pas lieu à une corrosion spontanée. Nous cherchons à préciser les mécanismes mis en jeu et envisageons l'application aux générateurs.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) Ya. M. Kolotyrkin, T. R. Agladze et G. S. Tsurtsumiya, *Elektrokhimiya*, 11, 1975, p. 1549.

(2) T. Hurlen et T. Valand, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1077.

(3) T. Hurlen et T. Valand, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1087.

(4) T. Hurlen et T. Valand, *Corros. Sc.*, 4, 1961, p. 253.

(5) K. E. Heusler et M. Bergmann, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 1887; K. E. Heusler, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 703.

(6) J. P. Brenet, Z. Pavlovic et R. Popovic, *Werkstoffe und Korrosion*, 19, 1968, p. 393.

(7) D. D. MacDonald, *Corros. Sc.*, 16, 1976, p. 461.

(8) M. Melendez et J. Brenet, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 61.

Laboratoire d'Électrochimie
et Chimie physique du Corps Solide,
E.R.A. au C.N.R.S.,
n° 468,
Université Louis-Pasteur,
Institut Le-Bel,
4, *rue Blaise-Pascal,*
67070 *Strasbourg Cedex.*

PHOTOCHIMIE. — *Photodimérisation d'anhydrides maléiques méthylés en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de **Pierre Boule** et **Jacques Lemaire,** transmise par M. Jean Barriol.

Les anhydrides maléiques monométhylé et diméthylé se photodimérisent dans le tétrachlorure de carbone avec un meilleur rendement quantique que l'anhydride maléique. Cette réaction, qui peut être sensibilisée par la benzophénone, fait intervenir un état excité triplet. Cet état triplet peut, comme dans le cas de l'anhydride maléique, transférer son énergie au biacétyle, et peut probablement être identifié à l'état excité d'un complexe avec le solvant.

Methyl- and dimethyl maleic anhydrides photodimerize in carbon tetrachloride with a higher quantum yield than maleic anhydride. The reaction involves a triplet state as shown by benzophenone sensitization and interaction with biacetyl. As for maleic anhydride, the intermediates are probably the triplet states of complexes with the solvent.

Les photodimérisations sont souvent des réactions topochimiques favorisées en phase solide. Quand ces réactions interviennent en phase fluide, leurs rendements quantiques sont généralement faibles. Nous avons cependant déjà signalé que l'anhydride maléique (AM),

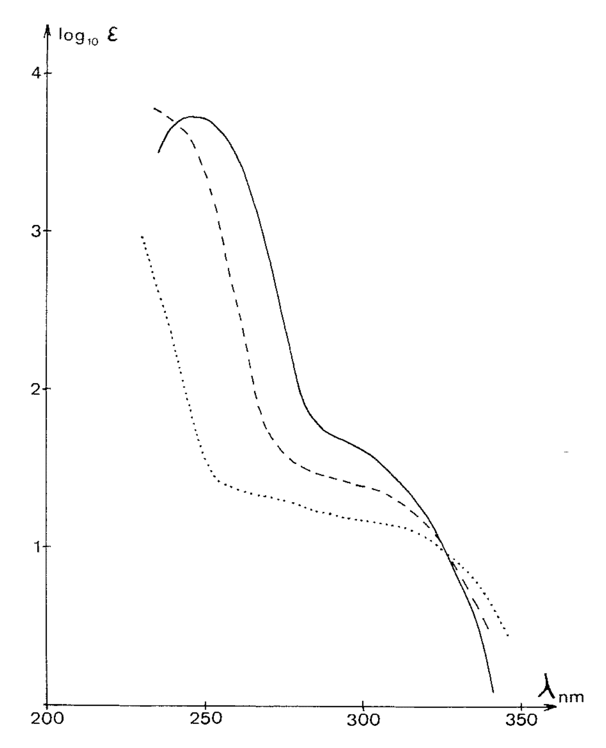


Fig. 1. — Spectres d'absorption ultraviolets dans CCl_4 de : .... Anhydride maléique (AM); – – – Anhydride maléique monométhylé (MeAM); ——— Anhydride maléique diméthylé (Me_2AM).

dissous dans du tétrachlorure de carbone, se photodimérise avec un bon rendement quantique par irradiation directe ([1]). Dans la plupart des autres solvants, l'excitation de l'anhydride maléique ne conduit pas au photodimère ([2]). L'étude du mécanisme de la

photodimérisation nous a amenés à interpréter le rôle particulier du tétrachlorure de carbone par l'intervention d'un complexe (AM . . . CCl_4) excité dans son premier niveau triplet. Ce complexe ne peut pas être observé en ultraviolet, mais il se manifeste dans son état fondamental en spectrophotométrie infrarouge.

Le comportement original de l'anhydride maléique dans le tétrachlorure de carbone nous incite à étudier l'aptitude à la photodimérisation et le mécanisme de réaction de l'anhydride maléique monométhylé ou anhydride citraconique (MeAM), composé d'intérêt industriel, et de l'anhydride maléique diméthylé (Me_2AM).

PHOTODIMÉRISATION. — La figure 1 présente les spectres d'absorption ultraviolets de l'anhydride maléique et de ses deux dérivés méthylés. Les mesures à courtes longueurs d'onde ont été faites grâce à une cellule à pas variable, en travaillant sous très faible épaisseur (jusqu'à 0,03 mm à 250 nm).

Par excitation directe, entre 300 et 340 nm, les anhydrides méthylés MeAM et Me_2AM se photodimérisent de façon quantitative, comme l'anhydride maléique. Mais alors que pour AM et Me_2AM on obtient un seul dimère (*cis*-anti-*cis*) [3], dans le cas de MeAM, il se forme deux photodimères en quantités égales, que l'on distingue aisément par leur spectre RMN (singulets du CH cyclobutanique à 3,90 et 3,74 . 10^{-6} dans du DMSO en prenant le TMS comme référence). Nous en étudions actuellement la structure. Comme le montre le tableau I, les rendements quantiques sont plus élevés pour MeAM et surtout pour Me_2AM que pour AM.

TABLEAU I

Rendements quantiques de dimérisation en milieu dégazé et à température ambiante (sauf lorsque la température est spécifiée).

	λ (nm)	c × 10^3 (mole/l)	Φ^{dim}	
AM [4]	313	10	0,15	± 0,05
	334	5	0,25	
	334	10	0,40	
	334	20	0,40	
	334 (− 10°C)	10	1	± 0,1
MeAM	313	2	0,45	± 0,05
	313	22	0,45	
	313 (−0,5°C)	10	0,62	
	313 (56°C)	10	0,36	
	334	19	0,7	± 0,1
Me_2AM	313	5	0,9	± 0,1
	313	8	0,9	
	313 (56°C)	8,6	0,65	
	334	5	0,85	

L'effet de longueur d'onde n'est pas aussi apparent pour MeAM et Me_2AM que pour AM. Par contre, pour les trois anhydrides, il apparaît un effet de température incontestable; le rendement quantique de dimérisation augmente quand la température diminue.

Pour les trois anhydrides, la dimérisation est inhibée par l'oxygène.

Le tableau II montre que la benzophénone (excitée à 365 nm) n'a pas le même effet sensibilisateur sur la dimérisation des trois anhydrides.

TABLEAU II

Rendements quantiques de photodimérisation sensibilisée par la benzophénone.

	$c_{anh.} \times 10^3$ (mole/l)	Φ^{dim}
AM	9	< 0,005
MeAM	20	0,035
	270	0,060
Me_2AM............	0,8	0,35
	12	0,70

Par ailleurs, ces trois anhydrides éteignent la phosphorescence de la benzophénone dans CCl_4 avec des lois cinétiques très voisines

$$\frac{I_{ph}}{I_{ph}^{inh}} = \begin{cases} 1+(0{,}95 \pm 0{,}15).10^5.[AM] \\ 1+(1{,}1 \pm 0{,}1).10^5.[MeAM] \\ 1+(1{,}15 \pm 0{,}15).10^5.[Me_2AM]. \end{cases}$$

INTERACTION SOUS IRRADIATION AVEC LE BIACÉTYLE. — Les anhydrides MeAM et Me_2AM, comme AM, sont susceptibles de sensibiliser la phosphorescence (520 nm), mais pas la fluorescence (460 nm) du biacétyle (2,3-butane-dione). Les bandes d'excitation correspondantes sont situées à 330 nm pour AM [([2]), ([4])], 315 nm pour MeAM et 305 nm pour Me_2AM (*fig.* 2).

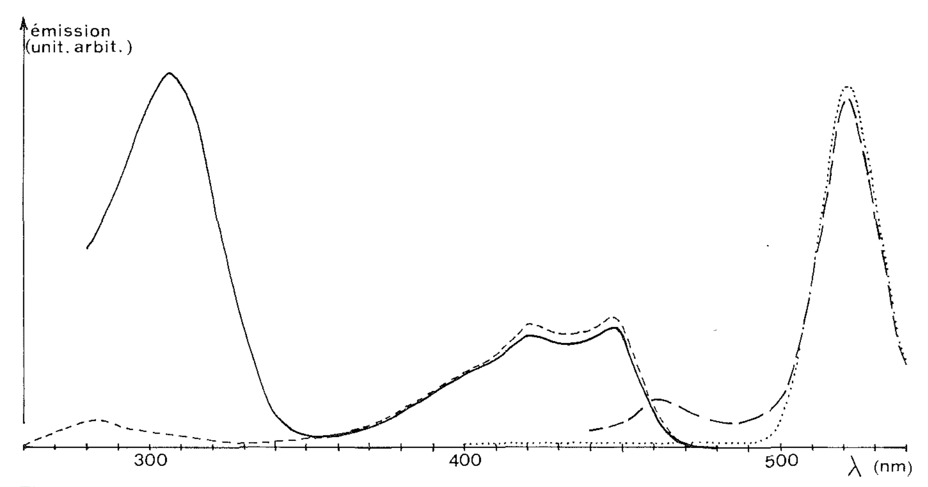


Fig. 2. — (*a*) Spectres d'excitation (analyse à 520 nm) du biacétyle $4{,}1.10^{-3}$ M (- - - -) et du mélange biacétyle $4{,}1.10^{-3}$ M + Me_2AM $4{,}9.10^{-3}$ M (———) dissous dans CCl_4; (*b*) Spectres d'émission du mélange biacétyle + Me_2AM par excitation à 420 nm (— — —) et à 305 nm (...........).

Comme dans le cas de AM, la photodimérisation de Me_2AM est inhibée par le biacétyle : l'addition de $0{,}45.10^{-3}$ M de biacétyle à une solution $4{,}5.10^{-3}$ M de Me_2AM fait décroître le rendement quantique de dimérisation de 0,9 à 0,6. La présence de biacétyle se traduit donc simultanément par une inhibition de la dimérisation et une sensibilisation de la phosphorescence de cet accepteur.

Discussion. — La photodimérisation de MeAM et Me_2AM, comme celle de AM, passe par l'intermédiaire d'un état excité triplet puisque la réaction peut être sensibilisée par la benzophénone et inhibée par l'oxygène. La même conclusion peut être déduite des interactions avec le biacétyle.

L'allure du spectre d'excitation de la phosphorescence du biacétyle montre que seul le premier niveau singulet excité des anhydrides (ou de leurs complexes avec CCl_4) est susceptible de peupler l'état triplet transférant son énergie au biacétyle. On peut noter que ces niveaux singulets décroissent dans l'ordre Me_2AM, MeAM, AM. Ces conclusions sont en accord avec l'effet de longueur d'onde observé sur les photodimérisations directes.

L'effet de température sur les trois photodimérisations ne peut être expliqué qu'en faisant intervenir l'excitation d'un complexe (Anhydride . . . CCl_4). La formation d'un tel complexe est très vraisemblable puisqu'elle permet d'expliquer le spectre infrarouge de l'AM et qu'on a déjà signalé l'existence d'une association entre le tétrahydrofuranne et le tétrachlorure de carbone ([5]). Dans le cas de MeAM et Me_2AM, le spectre infrarouge est également compatible avec l'existence d'interactions entre les anhydrides et CCl_4, mais l'étude quantitative est plus difficile.

La dimérisation sensibilisée implique un transfert d'énergie. Ce transfert est interdit pour des raisons énergétiques dans le cas de AM [$E_{T(\text{benzoph.})} = 68,5$ kcal/mole; $E_{T(AM...CCl_4)} \simeq E_{T(AM)} = 72$ kcal/mole ([6])]. L'expérience montre que les niveaux triplets de complexes (MeAM . . . CCl_4) et (Me_2AM . . . CCl_4) sont respectivement voisin et inférieur à 68 kcal/mole. Les trois anhydrides sont susceptibles d'éteindre la phosphorescence de la benzophénone selon des cinétiques voisines. L'extinction de phosphorescence se fait donc par formation d'exciplexe, cet exciplexe pouvant se dissocier en triplet de l'anhydride si les conditions énergétiques le permettent, comme dans le cas de Me_2AM.

Conclusion. — L'aptitude à la photodimérisation, directe ou sensibilisée, croît dans l'ordre AM, MeAM, Me_2AM. Le mécanisme de photodimérisation implique dans tous les cas l'intervention d'un niveau triplet; il ne diffère que par l'énergie de ce niveau. Comme dans le cas de l'anhydride maléique, une association anhydride . . . CCl_4 joue probablement un rôle important dans l'orientation de la réaction. Mais une étude complémentaire de ces anhydrides dans différents solvants montre que la méthylation de l'anhydride maléique permet d'obtenir une photodimérisation dans un plus grand nombre de solvants.

(*) Séance du 19 septembre 1977.

([1]) P. Boule et J. Lemaire, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 865.

([2]) P. Boule, J. Roche et J. Lemaire, *J. Chim. Phys.*, 74, 1977, p. 593.

([3]) La structure *trans* du dimère de Me_2AM, ainsi que des échantillons de produits, nous ont été fournis par le Pr. A. Braun de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

([4]) J. Roche, *Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M.*, Clermont-Ferrand, 1977.

([5]) D. Guillén, S. Otín, M. Garcia et C. Gutiérrez Losa, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 425.

([6]) W. M. Hardham et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3200.

Laboratoire de Photochimie,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Clermont-II,
B.P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Relation d'isotypie entre* Tl_5SbO_6 *et* Tl_2SnO_3. Note (*) de **Nouredine Jouini, Alain Verbaere** et **Michel Tournoux,** présentée par M. Fernand Gallais.

La phase nouvelle Tl_5SbO_6 a été préparée à partir des oxydes Tl_2O_3, Sb_2O_3 et du carbonate thalleux. La maille orthorhombique de Tl_5SbO_6 a pour paramètres : $a = 10{,}166(5)$ Å, $b = 12{,}358(5)$ Å, $c = 3{,}351(2)$ Å. La densité mesurée, $d = 9{,}67$ implique 2 motifs Tl_5SbO_6 par maille élémentaire. Tl_5SbO_6 est isotypique de Tl_2SnO_3 dont la structure est connue, il se formule donc $Tl^{I}_4Tl^{III}Sb^{V}O_6$.

The new phase Tl_5SbO_6 *was prepared from* Tl_2O_3, Sb_2O_3 *and* Tl_2CO_3. *Its cell is orthorhombic with the following parameters:* $a = 10{,}166(5)$ Å, $b = 12{,}358(5)$ Å, $c = 3{,}351(2)$ Å; $z = 2$. Tl_5SbO_6 *is isotypical with* Tl_2SnO_3, *the structure of which is already known. Its formulation must be written:* $Tl^{I}_4Tl^{III}Sb^{V}O_6$.

Plusieurs phases du système Tl-O-Sb ont déjà été identifiées. Certaines appartiennent au pseudo binaire Tl_2O-Sb_2O_5, ce sont les antimoniates thalleux $Tl_{17}SbO_{11}$ (1), Tl_5SbO_5 (2), $TlSbO_3$ (3) et $Tl_3Sb_5O_{14}$ (1); d'autres telles que Tl_9SbO_8 et $Tl_3Sb_3O_8$ (1) appartiennent au pseudo ternaire Tl_2O-Tl_2O_3-Sb_2O_5. Ce dernier système est en cours d'étude, les préparations sont effectuées en chauffant sous azote à 600°C des mélanges de Sb_2O_3, Tl_2O_3 et Tl_2CO_3. Elles s'effectuent en creuset de zircone muni d'un couvercle afin de limiter les pertes par volatilité.

TABLEAU

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I	d_{mes}	d_{calc}	h k l	I
5,08	5,08	2 0 0	tf	2,164	2,162	4 3 0	f
3,93	3,93	2 2 0	f	2,071	2,073	2 4 1	mf
3,27	3,27	3 1 0	TF		2,062	3 3 1	
3,089	3,090	0 4 0	TF		2,060	0 6 0	
	3,083	1 1 1		2,026	2,025	4 0 1	mf
2,969	2,971	3 2 0	TF	1,996	1,996	3 5 0	m
	2,956	1 4 0		1,909	1,908	2 6 0	f
2,831	2,830	1 2 1	F	1,853	1,853	2 5 1	f
2,730	2,729	2 1 1	m	1,818	1,817	4 3 1	f
2,618	2,617	3 3 0	F	1,760	1,760	3 6 0	f
2,520	2,518	1 3 1	m	1,756	1,755	0 6 1	mf
2,313	2,314	2 3 1	m	1,722	1,722	5 1 1	mF
2,221	2,223	3 2 1	mF	1,692	1,694	6 0 0	f
	2,222	2 5 0			1,693	4 4 1	

Les analyses chimiques et radiocristallographiques permettent de caractériser Tl_5SbO_6, phase obtenue à partir d'un mélange initial contenant 1 mole Sb_2O_3 pour $2\,Tl_2O_3$ et $3\,Tl_2CO_3$. Le composé Tl_5SbO_6 est de couleur rouge sombre, il n'est pas hygroscopique et chauffé à l'air il s'oxyde pour donner un mélange d'oxyde thallique et d'oxyde d'antimoine. Tl_5SbO_6 est plus stable thermiquement que Tl_5SbO_5 (4). La dégradation thermique de Tl_5SbO_6 commence sous vide dès 370°C, elle conduit à un départ d'oxygène et d'oxyde thalleux volatil à cette température et à la formation de $TlSbO_3$. Ce composé est stable dans ces conditions jusqu'à 710°C.

Quelques cristaux aciculaires de Tl_5SbO_6 ont été obtenus en chauffant sous azote à 650°C un mélange de Sb_2O_3, Tl_2O_3 et Tl_2CO_3 contenant un excès de carbonate de 10 % par

rapport aux proportions stœchiométriques. Les paramètres de la maille orthorhombique, affinés à partir du diagramme de poudre (tableau) ont pour valeur

$$a = 10{,}166(5)\,\text{Å}, \qquad b = 12{,}358(5)\,\text{Å}, \qquad c = 3{,}351(2)\,\text{Å}.$$

La densité mesurée $d = 9{,}67$ implique 2 motifs Tl_5SbO_6 par maille élémentaire ($d_x = 9{,}77$).

La comparaison des diagrammes de poudre ainsi que celle des clichés de Weissemberg et de Buerger montrent que Tl_5SbO_6 est isotypique de Tl_2SnO_3 ([5]) et de Tl_2PbO_3 ([6]).

Tl_2SnO_3 de groupe spatial Pnam a pour paramètres

$$a = 10{,}201(4)\,\text{Å}, \qquad b = 12{,}428(5)\,\text{Å}, \qquad c = 3{,}227(1)\,\text{Å}.$$

Dans cette structure le doublet solitaire du thallium I manifeste une activité stéréochimique. Ce cation relie entre elles des doubles chaînes d'octaèdres SnO_6 orientées selon *c*. L'isotypie de Tl_2SnO_3 et de Tl_5SbO_6 conduit à formuler ce dernier $Tl^{I}_4Tl^{III}Sb^{V}O_6$ et à placer Tl^{III} et Sb^{V} dans des sites octaédriques quasi identiques. La différence de taille de ces deux cations rend probable l'existence d'un ordre conduisant à distinguer les sites occupés par Tl^{III} et Sb^{V}. Aucune raie de surstructure n'apparaît dans le diagramme de poudre et les clichés obtenus à partir d'un monocristal sont de qualité trop médiocre pour permettre de conclure. Une détermination structurale complète ne sera possible qu'à partir de cristaux de meilleure qualité.

(*) Séance du 26 septembre 1977.

([1]) M. Bouchama, *Thèse Doctorat d'État*, Nantes, 1973.
([2]) M. Bouchama et M. Tournoux, *Rev. Chim. Min.*, 12, 1975, p. 93.
([3]) M. Bouchama et M. Tournoux, *Rev. Chim. Min.*, 12, 1975, p. 80.
([4]) M. Bouchama et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1576.
([5]) A. Verbaere, M. Dion et M. Tournoux, *J. Solid. State Chem.*, 11, 1974, p. 184.
([6]) R. Marchand, *Thèse 3e cycle*, Nantes, 1971.

Faculté des Sciences de Nantes,
E.R.A. n° 472,
Laboratoire de Chimie minérale B,
38, boulevard Michelet,
44037 Nantes Cedex.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du periodate de tétrabutylammonium* $[N(C_4H_9)_4]^+ (IO_4)^-$. Note (*) de **Alain Carpy, Michel Goursolle, Jean-Michel Léger** et **Élisabeth Nivaud,** présentée par M. Jean Wyart.

Système orthorhombique, groupe spatial $Pna2_1$ avec
$a = 15{,}478(3)$ Å, $b = 13{,}846(4)$ Å, $c = 9{,}987(4)$ Å; $Z = 4$.
Positions des atomes déterminées à partir de 2140 réflexions mesurées dont 967 observées.

Orthorhombic system, space group $Pna2_1$ *with*
$a = 15.478(3)$ Å, $b = 13.846(4)$ Å, $c = 9.987(4)$ Å; $Z = 4$.
Atomic positions determined from 2140 *measured reflections,* 967 *of them being considered as observed.*

L'utilisation de l'acide periodique est limitée en analyse organique par son insolubilité ainsi que celle de ses sels en milieu anhydre. A l'inverse des précédents, les periodates d'ammonium quaternaire sont solubles en milieu organique et présentent des propriétés oxydantes comparables à celles de l'ion periodate ([1]). Des études préliminaires par voie chimique, conductimétrique et spectrophotométrique ont montré un comportement différent selon la nature du groupement ammonium quaternaire ([2]). La structure cristalline du periodate de tétrabutylammonium est rapportée dans cette Note (*fig.* 1).

Fig. 1. — Numérotation atomique.

ÉTUDE STRUCTURALE. — Le periodate de tétrabutylammonium cristallise dans le système orthorhombique; le groupe spatial retenu est $Pna2_1$. Les paramètres cristallins sont

$$a = 15{,}478(3)\,\text{Å}, \quad b = 13{,}846(4)\,\text{Å}, \quad c = 9{,}987(4)\,\text{Å}; \quad Z = 4.$$

Les intensités de 2 140 réflexions ont été collectées sur diffractomètre automatique « Nonius CAD 4 ». La statistique de Wilson donnait un facteur d'échelle $K = 1{,}85$ et un facteur d'agitation thermique général $B = 7{,}02$. La position de l'iode a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson; le facteur de reliabilité était alors égal à $R = 0{,}34$. Une carte de Fourier effectuée à partir des phases de l'iode, a permis de localiser le reste des atomes (hydrogènes exceptés).

L'affinement par moindres carrés des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope conduisait à un facteur $R = 0{,}11$. Après introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope, trois nouveaux cycles d'affinement donnaient un facteur final $R = 0{,}07$ (tableau I).

TABLEAU I

Paramètres atomiques

Atome	N°	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
I	1	.1959	.1082	.9807	76	78	179	- 29	0	- 24
O	2	.0997	.0532	.9945	113	266	853	- 171	296	- 476
O	3	.2539	.0706	1.1243	166	282	135	39	-140	213
O	4	.2574	.0824	.8652	151	312	914	166	5	391
O	5	.1793	.2278	.9522	397	72	1685	25	-136	529
N	6	.8120	.0331	1.0029	77	75	105	7	- 3	22
C	7	.7235	.0422	.9278	63	79	364	7	- 52	169
C	8	.6506	.0206	.9895	45	109	639	- 1	122	- 114
C	9	.5671	.0366	1.0231	69	117	399	- 3	24	- 116
C	10	.4878	.0166	.9586	115	188	598	- 67	-175	- 190
C	11	.8435	.0825	.8636	256	168	155	- 361	303	- 134
C	12	.8700	.1480	.8382	278	280	349	259	311	336
C	13	.9345	.1728	.7129	181	135	395	38	411	138
C	14	.9446	.2765	.7200	172	98	421	- 41	139	79
C	15	.8845	.0540	1.1072	137	138	684	194	217	386
C	16	.8870	.1277	1.1468	244	130	204	- 32	184	- 122
C	17	.9449	.1544	1.2809	360	65	429	- 24	-241	- 169
C	18	.9587	.2754	1.2831	153	178	415	- 129	-158	127
C*	19	.8051	-.0767	1.0722	119	57	399	113	-250	- 95
C*	190	.8273	-.0800	.9392	124	32	122	30	- 96	- 72
C*	20	.8070	-.1428	.9303	43	98	394	- 8	-143	- 113
C*	200	.7819	-.1554	1.0426	180	40	214	11	-155	- 91
C	21	.8240	-.2506	1.0131	107	82	287	- 11	- 80	47
C*	22	.8232	-.3139	1.1079	83	76	251	- 84	122	- 35
C*	220	.7980	-.3334	.9302	118	104	159	- 147	108	43

* facteur d'occupation 0,5

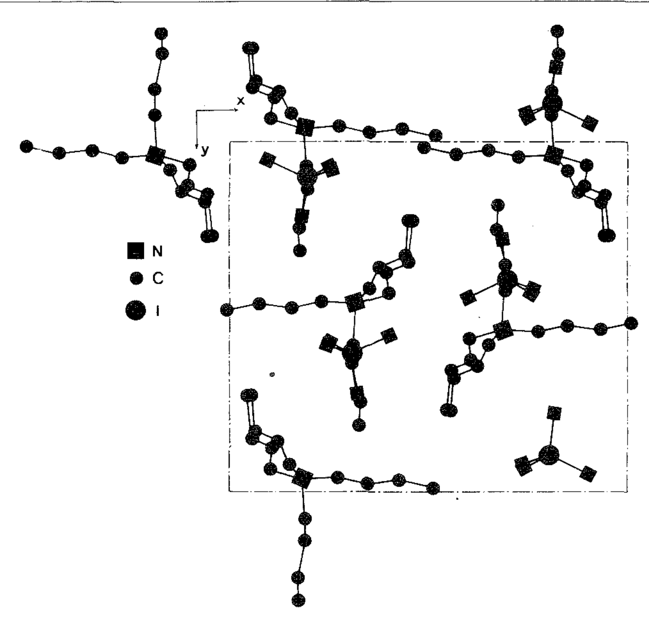


Fig. 2. — Projection de la structure sur le plan (001)

Remarque. — Les atomes de carbone C(19), C(20) et C(22) occupent chacun, deux positions statistiques [les secondes positions sont notées respectivement C(190), C(200) et C(220)]; on assiste de ce fait à un dédoublement de la chaîne butyle correspondante (non représenté sur la figure 2).

TABLEAU II

Principaux contacts intermoléculaires.

Code de symétrie

I	x, y, z	IV	1/2+x, 1/2-y, z
II	1+x, y, z	V	1/2+x,-1/2-y, z
III	1-x, -y,1/2+z		

Distances en Å

C(15,I) -O(2, II)*	3,52	C(200,I) - O(4,III)	3,43
O(3,I) -C(7,III)*	3,43	C(22,I) - O(5,III)	3,64
O(3,I) -C(11,III)*	3,53	C(7,I) - O(5, IV)*	3,27
O(3,I) -C(190,III)*	3,39	C(12,I) - O(5, IV)	3,60
O(3,I) -C(20,III)	3,35	C(220,I) - O(4, V)	3,56
C(19,I) -O(4,III)*	3,08		

COHÉSION CRISTALLINE. — La figure 2 représente la projection de la structure sur le plan (001). La cohésion cristalline est assurée par des liaisons C — H . . . O (tableau II). Il est à remarquer que tous les oxygènes de l'ion periodate ainsi que les atomes de carbone proches voisins de l'azote, sont au moins liés une fois.

Les distances I-N les plus courtes sont rassemblées ci-dessous :

- N(6,I)-I(1,II) 6,03 Å;
- N(6,I)-I(1,III) 5,19 Å;
- N(6,I)-I(1,IV) 5,29 Å.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) M. GUERNET et E. ESPINASSOU, *Analysis*, 2, (5), 1973, p. 348.

(2) A. PORTALIER, E. ESPINASSOU-NIVAUD, P. BOUCLY et M. GUERNET, *Talanta* (sous presse).

A. C., M. G. et J.-M. L. :
Laboratoire de Chimie analytique,
E.R.A. 626,
C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-II,
Faculté de Pharmacie,
91, *rue Leyteire,*
33000 *Bordeaux;*

E. N. :
Laboratoire de Chimie analytique,
Centre d'études Pharmaceutiques,
Université de Paris-Sud,
rue Jean-Baptiste-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Molybdates doubles de thorium avec argent et cuivre monovalents :* $Ag_2Th(MoO_4)_3$ *et* $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$. Note (*) de **Suzanne Launay** et **William Freundlich,** présentée par M. Jean Wyart.

Identification d'une nouvelle phase $Ag_2Th(MoO_4)_3$ de type scheelite et d'une phase cubique $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$ avec $a = 14,48$ Å, de groupe spatial $Pn3n$.

Identification of the two new phases $Ag_2Th(MoO_4)_3$ *and* $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$ *and determination of their crystallographic data:* $Ag_2Th(MoO_4)_3$ *is scheelite type and* $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$ *is cubic with* $a = 14.48$ Å *and spatial group* $Pn3n$.

Les molybdates doubles de thorium et des alcalins (Li, Na, K) sont connus [(1), (2), (3)]. Les composés de formule $M^I_2Th(MoO_4)_3$ sont obtenus pour le sodium et le potassium : $Na_2Th(MoO_4)_3$ est de structure scheelite.

Le molybdate de composition $M_2^+Th_4(MoO_4)_9$ n'a été mis en évidence que pour le lithium; d'après son diagramme de poudre, sa symétrie est supposée cubique (2).

Le présent travail est élargi aux molybdates doubles de thorium avec argent et cuivre monovalents.

TABLEAU

Spectre Debye-Scherrer de $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	*h k l*	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	*h k l*
5,91	5,91	f	1 2 1	2,29	2,29	f	6 0 2
5,12	5,12	F	2 2 0	2,23	2,23	f	5 1 4
3,87	3,87	TF	1 2 3	2,13	2,13	F	6 3 1
3,62	3,62	TF	4 0 0	2,08	2,09	ttf	4 4 4
3,24	3,24	F	4 2 0	2,04	2,05	f	5 4 3 7 1 0
3,09	3,09	F	2 3 3				
2,95	2,95	F	2 2 4	2,01	2,01	m	6 4 0
2,84	2,84	f	5 0 1 1 3 4	1,97	1,97	TF	5 5 2 6 3 3 7 2 1
2,64	2,64	m	5 2 1				
2,56	2,56	m	4 4 0	1,94	1,94	m	6 4 2
2,48	2,48	tf	3 3 4 5 0 3	1,90	1,90	f	7 0 3
2,35	2,35	m	1 6 1	1,84	1,84	F	6 5 1 7 3 2

$Ag_2Th(MoO_4)_3$. — Cette phase, la seule identifiée dans le système $Th(MoO_4)_2$-Ag_2MoO_4, est obtenue par réaction dans l'état solide après un recuit d'un mélange équimoléculaire des deux molybdates, à 750°C, pendant 24 h. Elle est à fusion non congruente : 818°C. Isotype de $Na_2Th(MoO_4)_2$ de structure scheelite, elle cristallise dans le système quadratique ($I\,4_1/a$) avec les paramètres : $a = 5,33$ Å, $c = 11,68$ Å.

$Cu_2Th_4(MoO_4)_9$. — Ce composé est obtenu suivant deux modes opératoires :
— à partir du cuivre monovalent, par réaction à 800°C entre les trois oxydes

$$Cu_2O + 4\,ThO_2 + 9\,MoO_3 = Cu_2Th_4(MoO_4)_9,$$

— à partir du cuivre bivalent, en chauffant à 800°C les deux molybdates, suivant la réaction

$$2\,Cu^{II}MoO_4 + 4\,Th(MoO_4)_2 = Cu^{I}_2Th_4(MoO_4)_9 + MoO_3 + 1/2\,O_2.$$

La décomposition du molybdate de Cu^{II} est confirmée par la perte de poids correspondant au départ d'oxygène et de MoO_3 sublimé. La réduction de Cu (II) en Cu (I) est vérifiée par l'étude magnétique : le mélange initial paramagnétique devient, après réaction, diamagnétique.

Le molybdate double $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$ est à fusion non congruente, 828°C.

L'étude sur monocristal confirme une symétrie cubique, de paramètre $a = 14{,}48$ Å; les conditions de réflexion ($h\,h\,l : l = 2$n, $o\,k\,l : k+l = 2n$) conduisent au groupe spatial Pn3n. Le spectre Debye-Scherrer est donné dans le tableau.

L'axe d'allongement des cristaux est suivant l'axe ternaire de la maille cubique.

La phase $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$ est isotype à la phase $Li_2Th_4(MoO_4)_9$ ([2]).

La densité, déterminée au picnomètre, dans le xylène, à 20°C, est de 5,46 et conduit à quatre groupements de formule $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$. L'étude structurale est en cours.

En comparant les molybdates doubles de thorium avec les éléments monovalents (Li, Cu; Na, Ag, K) identifiés jusqu'alors, nous constatons que les rayons ioniques de Ag^+ (1,26 Å) et de Na^+ (0,97 Å) sont les limites extrêmes permettant encore la substitution isomorphe : $3\,Ca^{2+} = Th^{4+} + 2\,Ag^+$ conduisant à la phase type scheelite $M^+_2Th(MoO_4)_3$.

(*) Séance du 26 septembre 1977.

([1]) J. Thoret, *Rev. Chim. minér.*, 11, 1974, p. 237.
([2]) V. K. Trunov et N. N. Busnev, *Radiokhimija*, 11, 1969, p. 245.
([3]) S. Launay et J. Thoret, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 179.

Laboratoire de Chimie minérale,
E.R. n° 9 (C.N.R.S.),
Université Paris-VI,
4, place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude des chlorures de ruthénium en solution par spectrométrie Raman de résonance.* Note (*) de **Mohsen Jaber** ([1]), **François Bertin** et **Germaine Thomas-David,** présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons enregistré les spectres Raman de solutions chlorures complexes du ruthénium préparées à partir de chlorure de ruthénium commercial. L'examen des solutions réduites sur mercure en Ru (III), oxydées par $HClO_4$ en Ru (IV) après réduction, ainsi que celles du chlorure de ruthénium commercial à différentes concentrations en acide chlorhydrique, met en évidence les phénomènes de Raman de résonance des complexes chlorures de Ru (IV) : $RuCl_6^{2-}$, $Ru_2OCl_{10}^{4-}$, $Ru_2O_2Cl_4$ et $Ru_2O_2Cl_6^{2-}$.

We have investigated by Raman spectrometry solutions of commercial ruthenium trichloride after reduction over mercury, after reduction followed by oxidation with perchloric acid and solutions with various concentrations of hydrochloric acid. Raman spectra recorded with 488 *nm exciting line show direct evidence of resonance Raman of* Ru (IV) *species:* $RuCl_6^{2-}$, $Ru_2OCl_{10}^{4-}$, $Ru_2O_2Cl_4$ *and* $Ru_2O_2Cl_6^{2-}$.

Au cours d'un travail concernant l'application de la spectrométrie infrarouge et Raman à l'étude des oxalates complexes en solution aqueuse [([3]), ([4])], nous avions décidé d'étudier les oxalates complexes de ruthénium (III). Cependant le seul composé soluble de ruthénium est le trichlorure de ruthénium hydraté et nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude des chlorures complexes formés en solution, en fonction de l'acidité de la solution et de la concentration d'ions chlorures.

Les travaux effectués sur les chlorures de ruthénium et présentés en particulier dans les mises au point de Prokof'eva ([5]) et Bremard ([6]) sont très nombreux. Ils ont été réalisés en utilisant les techniques polarographiques, spectrophotométriques ultraviolettes-visibles, potentiométriques... mais les résultats publiés montrent des divergences importantes. Aucune étude n'a été faite par spectrométrie Raman malgré les renseignements précieux qu'on peut en attendre : certaines solutions présentent manifestement des phénomènes de Raman de résonance, permettant l'utilisation de concentrations de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} M en ruthénium avec la raie excitatrice du laser à argon ionisé située à 488 nm; le faisceau laser est focalisé sur un tube capillaire en verre dans lequel l'échantillon circule d'une façon continue pour éviter la décomposition. Les spectres de diffusion des solutions sont enregistrés dans un domaine de fréquence compris entre 150 et 1 800 cm^{-1}. Une étude par spectrophotométrie ultraviolette-visible est effectuée parallèlement afin d'identifier les espèces en solution.

Comme l'ont montré certains auteurs ([7]) le chlorure de ruthénium commercial ne comprend certainement pas que des espèces simples du Ru (III). Une étude polarographique ([2]) de chlorure de ruthénium hydraté, produit « Fluka » ou « Riedel », en solution aqueuse en milieu acide et en présence d'un excès d'acide citrique comme complexant, a permis aussi de repérer deux vagues correspondant aux deux degrés d'oxydation Ru (III) et Ru (IV).

Nous avons donc d'abord réduit la totalité du ruthénium à l'état (III) : une solution de chlorure de ruthénium commercial $6,4 . 10^{-3}$ et 1,2 M en HCl est soumise à ébullition sur mercure pendant 24 h sous atmosphère d'azote [procédé utilisé par Connick ([8])]. La solution mère de ruthénium (III) obtenue peut se conserver des mois sous azote.

A partir de cette solution mère, nous avons préparé des solutions 10^{-3} à 10^{-4} M en ruthénium (III) avec des acidités variant de 1,2 à 12 M en HCl. Toutes les solutions ne présentent aucune bande intense en Raman. En milieu HCl 11-12 M le spectre d'absorption

électronique comporte des maximums situés à 310, 348 et ~400 nm; il est identique à celui attribué par plusieurs auteurs [(9)-(12)] à l'espèce $RuCl_6^{3-}$ et nous pouvons affirmer que ce complexe ne résonne pas dans nos conditions opératoires.

Nous avons ensuite oxydé le chlorure de ruthénium (III) dans un excès d'acide perchlorique concentré. L'oxydation est instantanée à la concentration étudiée. L'examen, par spectrophotométrie ultraviolette-visible, de solutions fraîchement préparées 10^{-3} à

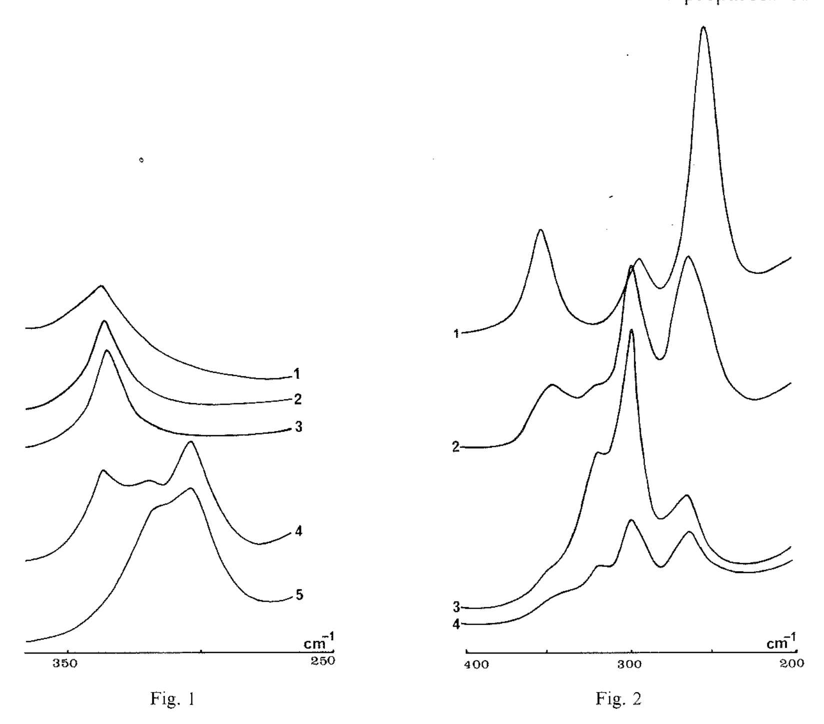


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — *Spectres* Raman de $RuCl_6^{2-}$ en solution à différentes acidités et évolution avec le temps.
[Ru (IV)] = 1,9 . 10^{-4} M; [HCl] = 3,6 . 10^{-2} M.
1, [$HClO_4$] = 11 M; 2, [$HClO_4$] = 3,1 M; 3, [$HClO_4$] = 0,8 M solutions fraîchement préparées; 4, [$HClO_4$] = 4,7 M après 3 jours et 5, [$HClO_4$] = 0,8 M après 1 semaine.

Fig. 2. — Spectres de diffusion de solutions de chlorure de ruthénium commercial. [Ru] = 7 . 10^{-4} M.
1, [HCl] = 7,4 M; 2, [HCl] = 3,7 M; 3, [HCl] = 1,4 M; 4, [HCl] = 0,16 M.

10^{-4} M en Ru (IV), contenant une quantité connue de HCl tel que [Cl^-]/[Ru (IV)] = 190, et à des concentrations de $HClO_4$ variant de 0,4 à 11 M confirme l'existence de l'espèce $RuCl_6^{2-}$ en solution [(7), (12), (13)] quelle que soit l'acidité. Les maximums des bandes d'absorption sont situés à 260, 400, 435, 484 et 575 nm. Tous les spectres de diffusion sont semblables et l'espèce $RuCl_6^{2-}$ en solution est caractérisée par une bande intense à 335 cm^{-1} (*fig.* 1). En outre, les solutions de concentrations en $HClO_4 < 6$ M subissent une évolution très nette, en fonction du temps et de l'exposition à la lumière, d'autant plus rapide que la solution est moins concentrée en $HClO_4$. Cette évolution se manifeste par une modification progressive des spectres de diffusion et d'absorption électronique jusqu'à obtention d'une espèce stable

caractérisée par le spectre 5 de la figure 1 (d'autres bandes Raman sont masquées par celles d'ions ClO_4^- en solution). Le spectre d'absorption électronique comporte les bandes suivantes : 276, ~370 et 448 nm; il est analogue aux spectres attribués aux composés bicondensés de type $Ru_2O_2Cl_x^{4-x}$ et plus particulièrement à $Ru_2O_2Cl_4$ ([7]). L'équilibre conduisant à cette espèce peut s'écrire :

$$2\ RuCl_6^{2-} + 6\ H_2O \rightleftarrows Ru_2O_2Cl_4\ (H_2O)_4 + 4\ H^+ + 8\ Cl^-$$

Le spectre 4 de la figure 1 est un exemple de la présence simultanée de deux espèces $RuCl_6^{2-}$ et $Ru_2O_2Cl_4$ en solution.

TABLEAU

Fréquences de vibration Raman de chlorures complexes de Ru (IV) *en solution*

$RuCl_6^{2-}$	$Ru_2OCl_{10}^{4-}$	$Ru_2O_2Cl_4$	$Ru_2O_2Cl_6^{2-}$
	180 ? tf	180 ? tf	180 ? tf
	255 TF	269 F	270 ? Ep
	295 F	300 TF	304 TF
		320 F	318 TF
335 F			
	353 F	345 Ep	?
	425 tf	425 tf	?
	475 m	483 m	483 m
	508 m		
545 ? f	545 m	543 tf	550 tf
		559 tf	?
	607 f	608 f	608 f
663 f		623 f	
		783 tf	783 tf
	943 m	960 m	960 m
	978 Ep		
	1 195 tf		
		1 250 tf	1 250 tf

En partant d'une solution de chlorure de ruthénium commercial 10^{-3} à 10^{-4} M, nous avons alors fait varier la concentration de l'acide chlorhydrique et effectué une étude systématique de l'évolution des spectres Raman qui présentent des phénomènes importants de Raman de résonance. Les résultats obtenus nous permettent de distinguer deux espèces différentes : la figure 2 résume cette évolution dans un domaine limité de fréquence où se trouvent les bandes les plus intenses; pour [HCl] > 6 M, le spectre Raman obtenu caractérise une seule espèce (*fig.* 2, spectre 1), son spectre électronique est identique à celui attribué à l'espèce $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ en solution [([7]), ([14]), ([15])]. Pour des solutions de [HCl] < 6 M, les bandes de diffusion de l'espèce $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ diminuent d'intensité, d'autres apparaissent, caractéristiques d'une nouvelle espèce qui est pratiquement seule pour [HCl] ~ 1,4 M, (spectre 3 de la figure 2). Son spectre d'absorption avec des maximums à 260, 384 et 458 nm est analogue à ceux des composés bicondensés du type $Ru_2O_2Cl_x^{4-x}$ et identique à celui attribué à l'espèce $Ru_2O_2Cl_6^{2-}$ par Alimarin ([15]). Tant que [HCl] > 0,4 M environ, les solutions sont stables avec le temps.

On remarque qu'en milieu [HCl] < 0,4 M la formation de l'espèce bicondensée est lente et peut nécessiter plusieurs semaines aux faibles concentrations d'acide chlorhydrique.

Ainsi nous pouvons affirmer qu'en milieu chlorhydrique, le chlorure de ruthénium commercial est sous forme de complexes bicondensés de ruthénium (IV) qui est la seule forme résonnante en spectrométrie Raman; les espèces $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ en milieu chlorhydrique concentré et $Ru_2O_2Cl_6^{2-}$ en milieu dilué présentent chacune un spectre de vibration caractéristique. Les espèces $RuCl_6^{2-}$ et $Ru_2O_2Cl_4$ formées par oxydation par l'acide perchlorique concentré de Ru (III) présentent aussi des phénomènes de Raman de résonance et des spectres de vibration spécifiques. Le tableau rassemble les fréquences de vibrations des quatre espèces. Nous nous attachons actuellement à l'exploitation des spectres Raman de résonance constatés.

Enfin, à partir du chlorure de ruthénium commercial et de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$, 2 H_2O, produit « Merck », nous avons préparé une solution $4 . 10^{-3}$ M en ruthénium et dans un rapport $t = [\text{métal}]/[\text{coordinat}] = 1/3$. Son spectre Raman de résonance avec des bandes très intenses dans le domaine de 500 à 200 cm^{-1}, est très différent de ceux des chlorures complexes de Ru (IV). Le spectre d'absorption de cette solution avec des bandes situées à 400, ~450 et 550 nm, est différent de ceux obtenus soit par dissolution de trioxalate de Ru (III) solide, soit par addition de l'acide oxalique à une solution de sulfate de ruthénium (III) ([16])-([19]). Nous pensons que les spectres obtenus sont dus à un complexe mixte du Ru (IV) avec les ions Cl^- et $C_2O_4^{2-}$ que nous proposons d'étudier.

(*) Séance du 26 septembre 1977.

([1]) Boursier C.N.R.S. Libanais.

([2]) Travail effectué au laboratoire et non publié.

([3]) M. JABER, *Thèse*, n° 475, Lyon, 1975.

([4]) M. JABER, F. BERTIN, G. THOMAS-DAVID et M. T. FOREL, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 717.

([5]) I. PROKOF'EVA et N. FEDORENKO, *Zh. Neorg. Khim.*, 13, (5), 1968, p. 1348.

([6]) C. BREMARD, G. NOWOGROCKI et G. TRIDOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 110-112.

([7]) J. WOODHEAD et J. FLETCHER, U.K., A.E.A., Report 1962, AERE-R 4123.

([8]) R. CONNICK et D. FINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3414-3416.

([9]) C. JORGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 518-534.

([10]) B. MARQUES, *Rev. Port. Quin.*, 6, (1), 1964, p. 29-33.

([11]) M. ADAMSON, *Aust. J. Chem.*, 20, (11), 1967, p. 2517-2524.

([12]) A. RYABOV et V. ZHITNIKOVA, *Zh. Neorg. Khim.*, 14, (7), 1969, p. 1871-1876.

([13]) N. PSHENITSYN et N. EZERSKAYA, *Zh. Neorg. Khim.*, 6, 1961, p. 613.

([14]) J. HRABIKOVA, J. DOLEZAL et J. ZYKA, *J. Anal. Lett.*, 7, (12), 1974, p. 819-825.

([15]) I. ALIMARIN, V. HVOSTOVA, G. PICHUGINA, I. TIHONOV et S. KURATASHVILI, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, série Khim-Nauk, 2, 1974, p. 31-37.

([16]) S. MESARIE et M. BRANICA, *Cortica, Chim. Acta*, 30, 1958, p. 81-87.

([17]) R. OLLIFF et L. ODELL, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2417-2421.

([18]) C. BREMARD, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Lille, 1971.

([19]) R. OLLIFF et L. ODELL, *J. Chem. Soc.*, 1974, p. 2467-2469.

Laboratoire
de Chimie analytique II,
Université de Lyon-I,
43, boulevard du 11-Novembre-1918,
69621 Villeurbanne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 et quelques dérivés de substitution méthylénique.* Note (*) de **André Étienne, Georges Lonchambon** et **Pierre Giraudeau,** présentée par M. Marc Julia.

L'énamine triazinique (méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5) réagit avec l'isocyanate de méthyle (2 mol) pour donner un produit spirannique pyrimido-triazinique, avec formation intermédiaire du composé N-méthylcarbamoylméthylénique.

Les halogénures d'alkyle sont peu réactifs sur cette énamine et seul l'iodure de méthyle fournit un produit de C-alkylation : l'iodure d'éthyl-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5.

Les aldéhydes aliphatiques, aromatiques et salicylique se condensent sur l'énamine avec formation de triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 substituées en 2 par des groupements diéniques, styryliques et spiro-chroméniques.

The triazinic enamine (*2-methylene 1,3,5-trimethyl 4,6-dioxo 1,3,5-perhydrotriazine*) *reacts with methylisocyanate* (2 mol) *with formation of the intermediate* N-*methylcarbamoylmethylenic and then a spiro compound.*

The alkyl halides are too little reactive and only methyl iodide gives a C-*alkylated product:* 2-*ethyl* 1,3,5-*trimethyl* 4,6-*dioxo* 1 (*or* 3),4,5,6-*tetrahydro* 1,3,5-*triazinium iodide.*

1,3,5-*trimethyl* 4,6-*dioxo*-1,3,5-*perhydrotriazines* 2-*substituted by dienic, styrylic and spirochromenic groups are obtained with the enamine and alkyl, aryl or salicyl aldehydes.*

L'énamine hétérocyclique : la méthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **1**, déjà étudiée précédemment ([1]), est capable de fournir un certain nombre de réactions caractéristiques originales, qui complètent celles qui ont déjà été publiées.

On sait que les isocyanates ou les isothiocyanates d'alkyle ou d'aryle s'additionnent sans solvant, dès la température ambiante, pour donner des [N-alkyl (ou aryl) carbamoyl (ou thiocarbamoyl) méthylène]-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 ([1]). C'est le cas des isocyanates de méthyle, de phényle, de *p*-tolyle et de chloro-4 phényle qui fournissent, avec le réactif **1**, les N-méthyl, N-phényl, N-*p*-tolyl et N-(chloro-4 phényl) carbamoylméthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5, **2**, **3** *a*, **3** *b*, **3** *c*.

Une étude précédente, effectuée par deux d'entre nous ([2]), sur deux composés apparentés à l'énamine **1**, à savoir les méthylène-2 dioxo-4.6 et méthylène-4 dioxo-2.6 diméthyl-1.3 phényl-5 perhydrotriazines-1.3.5, a montré que les isocyanates d'alkyle (2 mol) donnent, par chauffage à 100° (6 h), sans solvant, sous pression, des composés spiranniques sans qu'aucun produit de monocondensation analogue au dérivé N-méthylcarbamoylméthylénique **2** n'ait été isolé.

Ces observations nous ont amenés à préparer des dérivés spiranniques du même type à partir de l'énamine **1**, premier composé de cette série. Le spiranne pyrimido-triazinique **4** est obtenu par chauffage, sans solvant, à 120° (6 h), sous pression, du réactif **1** (1 mol) avec l'isocyanate de méthyle (2 mol). Cette transformation peut d'ailleurs être effectuée en deux stades car l'isocyanate de méthyle donne, à 120° (6 h), le même produit **4**, avec le dérivé méthylcarbamoylé méthylénique **2**, lui-même obtenu, à la température ambiante, à partir de l'isocyanate de méthyle et de l'énamine **1**.

En revanche, dans les mêmes conditions, la réaction des isocyanates d'éthyle ou d'allyle avec le réactif **1** s'arrête à la formation des produits de monocondensation, les N-éthyl (ou allyl) carbamoylméthylène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 ([1]), produits qui se dégradent progressivement par la chaleur.

L'isocyanate de méthyle conduit également, avec les dérivés N-*p*-tolyl et N-(chloro-4 phényl) carbamoylméthyléniques **3** *b* et **3** *c*, à 100° (3 h), sans solvant et sous pression, à des composés spiranniques pyrimido-triaziniques *p*-tolylé et chloro-4 phénylé **5** *b* et **5** *c*. Cependant, dans les mêmes conditions, le dérivé N-phénylcarbamoylé **3** *a* ne réagit pas.

Bien que l'alkylation du méthylène des énamines par les halogénures d'alkyle soit considérée comme générale, l'action de ces réactifs sur l'énamine **1** n'a pas donné de bons résultats. En effet, seul l'iodure de méthyle réagit, à 120° (2 h), sans solvant et sous pression, avec formation de l'iodure d'éthyl-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5, **6**. Il est à noter que ce produit **6** s'obtient également par salification de l'homologue de **1** : l'éthylidène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 ([3]) avec l'acide iodhydrique dans l'éthanol.

En revanche, dans les conditions sus-indiquées, avec l'iodure d'éthyle, les bromures d'allyle et de benzyle, il y a dégradation progressive des réactifs sans qu'aucun produit d'alkylation puisse être isolé.

Les aldéhydes se condensent aussi avec l'énamine **1** pour donner des produits alkylidéniques différents de ceux qui proviennent de l'action des aldéhydes aliphatiques ou aromatiques sur les autres énamines ([4]).

Les aldéhydes acétique et propionique, chauffés à 90°, avec le réactif **1**, dans l'acide acétique, sont dégradés sans qu'aucun produit défini n'ait été isolé. En revanche, les aldéhydes butyrique et phénylacétique réagissent sur l'énamine **1**, à 90° (30 mn), dans l'acide acétique, pour donner les (penténylidène-2 ylidène)-2 et cinnamylidène-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5, **7** *a* et **7** *b*. La formation de ces produits s'explique facilement par la déshydratation d'un dérivé hydroxylé intermédiaire résultant de la

condensation du carbonyle de l'aldéhyde sur le méthylène de l'énamine **1**. Ces composés **7** *a* et **7** *b*, qui possèdent un enchaînement diénique conjugué, se polymérisent facilement. Le produit **7** *b* ($R=C_6H_5$), qui est cristallisé, est caractérisé en RMN (solvant : $CDCl_3$) par la présence d'un doublet centré à $\delta=5,8$ $\left(\rangle C=\underline{CH}-CH=CH-R\right)$ et d'un multiplet à $\delta=6,2$ à $6,9$ $\left(\rangle C=CH-\underline{CH}=\underline{CH}-R\right)$. Quant au diène **7** *a* ($R=C_2H_5$), huile visqueuse, impurifiable par rectification ou chromatographie, il est caractérisé aussi par son spectre de RMN (solvant : $CDCl_3$) qui s'accorde avec la structure proposée : présence d'un multiplet très étalé à $\delta=4,9$ à $6,4$ $\left(\rangle C=\underline{CH}-\underline{CH}=\underline{CH}-CH_2-CH_3\right)$, d'un massif centré à $\delta=2,10$ ($\underline{CH_2}-CH_3$) et d'un triplet centré à $\delta=1,0$ ($CH_2-\underline{CH_3}$).

Quant aux aldéhydes aromatiques, ils se condensent sur l'énamine **1**, à 90° (1 h), dans l'acide acétique, et fournissent une grande variété de triazines styrylées et hydroxylées **8**. Comme dans le cas des aldéhydes aliphatiques, il y a déshydratation du produit de réaction directe de l'aldéhyde sur le réactif **1**, mais cette dernière est suivie d'une hydratation du carbone en 2 du cycle triazinique. Ainsi, les aldéhydes benzoïque, chloro-4, dichloro-2.6 méthoxy-4, nitro-4 benzoïques et furoïque conduisent avec **1** respectivement aux styryl-2 (chloro-4, dichloro-2.6, méthoxy-4, nitro-4 styryl)-2 et (furyl-2 vinyl)-2 hydroxy-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4,6 perhydrotriazines-1.3.5, **8** *a*, **8** *b*, **8** *c*, **8** *d*, **8** *e*, **8** *f*.

On doit signaler que nous avons déjà obtenu le produit **8** *a*, par cyclisation du triméthyl-1.3.5 biuret avec le chlorure de cinnamoyle ([5]). Cette dernière méthode, qui fournit des produits de polymérisation en quantité importante, est cependant moins intéressante que celle qui part du composé méthylénique **1** et des aldéhydes aromatiques pour obtenir les triazines styrylées et hydroxylées **8**.

Des renseignements sur la structure des produits **8** sont fournis par la RMN (solvant : DMSO). Les protons vinyliques sont caractérisés par deux doublets centrés entre $\delta=5,94$ à $6,51$ ($-\underline{CH}=CH-Ar$) et $\delta=6,63$ à $7,20$ ($-CH=\underline{CH}-Ar$) dont la constante de couplage ($J=16$ Hz) laisse supposer qu'ils sont en *trans* par rapport à la double liaison.

Enfin, les aldéhydes salicylique et nitro-5 salicylique se condensent sur l'énamine **1**, à 90° (1 h), dans l'acide acétique, pour donner respectivement les dérivés spiranniques chroméno-triaziniques **9** *a* et **9** *b*. Leur formation résulte de la condensation, avec déshydratation, de l'aldéhyde sur l'énamine **1**, puis de l'addition de l'hydroxyle phénolique sur le carbone en 2 du cycle triazinique. En RMN (solvant : DMSO), les protons en 3 des produits **9** *a* et **9** *b* se présentent sous forme de doublets centrés à $\delta=6,12$, avec une constante de couplage ($J=10$ Hz) qui implique une configuration *cis* de la double liaison. Des produits spiranniques du même genre sont obtenus à partir des énamines et des aldéhydes salicyliques ([6]).

Bien que certains spirochromènes soient thermochromes et photochromes, les composés **9** *a* et **9** *b*, très stables, ne semblent pas présenter ces propriétés.

Caractéristiques des produits. — *Spiro* [(*dioxo*-2'.6' *perhydropyrimidine*)-4' : 2 (*triméthyl*-1.3.5 *dioxo*-4.6 *perhydrotriazines*-1.3.5)] *substitués*. — Diméthyl-1'.3', $C_{11}H_{17}N_5O_4$, $F_{inst}=146°$ (i-PrOH) **4**.

Tolyl-1' méthyl-3', $C_{17}H_{21}N_5O_4$, $F_{inst}=193°$ (i-PrOH) **5** *b*. (Chloro-4 phényl)-1' méthyl-3', $C_{16}H_{18}N_5O_4Cl$, $F_{inst}=248°$ (i-PrOH) **5** *c*.

Iodure d'éthyl-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5, $C_8H_{14}N_3O_2I$, $F_{inst} = 240°$ (AcOEt + EtOH) **6**.

Triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 substituées en 2. — Cinnamylidène, $C_{15}H_{17}N_3O_2$, $F_{inst} = 172°$ (i-PrOH) **7** *b*.

Styryl-2 hydroxy-2, $C_{14}H_{17}N_3O_3$, $F_{inst} = 178°$ (AcOEt + C_6H_{12}) ([5]) **8** *a*. (Chloro-4 styryl)-2 hydroxy-2, $C_{14}H_{16}N_3O_3Cl$, $F_{inst} = 178°$ (H_2O + EtOH) **8** *b*. (Dichloro-2.6 styryl)-2 hydroxy-2, $C_{14}H_{15}N_3O_3Cl_2$, $F_{inst} = 210°$ (H_2O + EtOH) **8** *c*. (Méthoxy-4 styryl)-2 hydroxy-2, $C_{15}H_{19}N_3O_4$, $F_{inst} = 184°$ (H_2O + EtOH) **8** *d*. (Nitro-4 styryl)-2 hydroxy-2, $C_{14}H_{16}N_4O_5$, $F_{inst} = 248\text{-}252°$ (AcOEt + H_2O) **8** *e*. (Furyl-2 vinyl)-2 hydroxy-2, $C_{12}H_{15}N_3O_4$, $F_{inst} = 164°$ (H_2O) **8** *f*.

Spiro [(*triméthyl*-1'.3'.5' *dioxo*-4'.6' *perhydrotriazine*-1'.3'.5')-2' : 2 (2 H-*chromène*)], $C_{14}H_{15}N_3O_3$, $F_{inst} = 131°$ (H_2O + EtOH) **9** *a*. — Nitro-6, $C_{14}H_{14}N_4O_5$, $F_{inst} = 218°$ (i-PrOH) **9** *b*.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

([1]) A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON et P. GIRAUDEAU, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 659.
([2]) A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON et J. ROQUES, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 849.
([3]) A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON, P. GIRAUDEAU et G. DURAND, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 795.
([4]) L. BIRKOFER, S. M. KIM et H. D. ENGELS, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1495.
([5]) A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON et P. GIRAUDEAU, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 785.
([6]) R. GUGLIELMETTI et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2824.

Laboratoire de Chimie industrielle
du Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de la bicyclo* [3.2.1] *octanone*-3 *par* $LiAlH_4$: *Interprétation par l'aplatissement dynamique.* Note (*) de **Christian Arnaud, Armand Accary** et **Jean Huet,** présentée par M. Marc Julia.

La réduction par $LiAlH_4$ de la bicyclo [3.2.1] octanone-3 conduit à une proportion d'attaque axiale très supérieure à celle observée avec la triméthyl-3.5.5 cyclohexanone. Le fait est expliqué par un aplatissement de la partie flexible de la cétone bicyclique dans létat de transition.

The reduction by $LiAlH_4$ *of bicyclo* [3.2.1] *octan*-3 *one leads to a higher proportion of axial attack than* 3.5.5-*trimethyl cyclohexanone. An explanation for this stereoselectivity can be offered on the basis of a flattening in the flexible part of the bicyclic ketone in the transition state.*

Pour rationaliser la stéréosélectivité observée dans la réduction d'une cyclohexanone par les hydrures, il a été proposé que l'attaque axiale du réactif est favorisée si son orientation est anti-périplanaire par rapport à une liaison C—H ou C—Z en position α du groupe carbonyle : cette géométrie est d'autant mieux réalisée que le cycle s'aplatit plus facilement [1]. Ce point de vue permet d'expliquer les résultats que nous obtenons avec la bicyclo [3.2.1] octanone-3 (tableau).

7 8 1 2 3 O 6 5 4 H OH + OH H

(1) (2) *exo* (3) *endo*

Nous constatons qu'en dépit de la forte gêne stérique introduite par le pont éthano [2], $LiAlH_4$ conduit à une attaque axiale majoritaire. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus en réduisant la tropinone avec $LiAlH_4$ [3]. Avec le même réducteur, on observe sur la tertio-butyl-4 cyclohexanone 95 % d'attaque axiale [1] et sur la triméthyl-3.5.5 cyclohexanone 24 % d'attaque axiale dans le THF et 38 % dans l'éther [4]. D'ailleurs, $LiAlH(OCH_3)_3$, nettement plus volumineux que $LiAlH_4$ dans les conditions utilisées [5] laisse apparaître une quantité remarquable d'alcool **(2)** *exo*. L'effet de solvant observé entre le THF et l'éther [analogue à celui décrit pour la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone (*vide supra*)] est probablement dû à la différence d'encombrement de l'entité réductrice en relation avec la solvatation relative dans les deux solvants [5].

Une étude en $RMN^{13}C$ (solvant $CDCl_3$) de Stothers [7] portant sur les variations de déplacements chimiques du carbone du groupe carbonyle dans une série de cétones bicycliques conclut au non-aplatissement de la bicyclo [3.2.1] octanone-3 au niveau du groupe carbonyle : cette cétone bicyclique présente les mêmes interactions d'éclipse que la cyclohexanone entre les liaisons C—H équatoriales en α et le groupe carbonyle.

Or, les résultats du tableau nous conduisent à envisager un aplatissement de la bicyclo [3.2.1] octanone-3 au niveau du groupe fonctionnel en cours de réduction, dans l'état de transition.

Cet aplatissement « dynamique » ([8]) est d'ailleurs favorisé par deux facteurs :

— la structure même de la cétone (**1**), dans laquelle l'effet anti-réflexe provoqué par le pont éthano [([9]), ([10])] tend à faciliter l'aplatissement au niveau du groupe carbonyle;

— l'assistance électrophile du cation Li^+, impliquant une conformation dans laquelle sont minimisées les interactions entre hydrogènes en α et groupe carbonyle complexé [([11]), ([12])].

TABLEAU

Pourcentages d'attaque axiale déterminés par CPV *et* RMN (**)

Réducteurs (*)	Rapports molaires réducteur/cétone	Solvant	Pourcentage d'attaque axiale : produit (**2**), *exo*
$LiAlH_4$	1/4	THF	59
$LiAlH_4$	1/2	THF	58
$LiAlH(OCH_3)_3$	1	THF	17
$LiAlH_4$	1/4	éther	70
$LiAlH(OCH_3)_3$	1/	éther	22

(*) Addition de la cétone (0,5 M) au volume adéquat de solution 0,5 M d'hydrure à 0°; 2 h de réaction. Rendements proches de 98 %, déterminés par CPV par la méthode de l'échantillon interne.

(**) Dosage RMN portant sur les doublets OH dans le DMSO d_6. Les alcools (**2**), *exo* et (**3**) *endo* authentiques, obtenus purs selon la méthode de Kraus ([6]) servent de références.

Notons enfin que l'hypothèse d'un angle d'approche supérieur à 90° [([11]), ([13])] pour l'attaque axiale du groupe carbonyle implique nécessairement un aplatissement « dynamique » de la bicyclo [3.2.1] octanone-3 au niveau du groupe fonctionnel, en raison de l'existence du pont éthano.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

([1]) J. Huet, Y. Maroni-Barnaud, Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 159.
([2]) W. Kraus, *Ann.*, 1965, p. 97.
([3]) A. H. Becker, N. J. Harpers, A. D. J. Babon, T. H. E. Watts, *Tetrahedron*, 6, 1959, p. 319.
([4]) E. L. Eliel et H. Haubenstock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2363.
([5]) E. C. Ashby, J. P. Sevenair et F. R. Dobbs, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 197.
([6]) W. Kraus, *Chem. Ber.*, 10, 1964, p. 2719.
([7]) S. H. Grover, D. H. Marr, J. B. Stothers et C. T. Tan, *Can. J. Chem.*, 53, 1975, p. 1351.
([8]) E. Casadevall et Y. Pouet, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2841.
([9]) C. Sandris et G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1524.
([10]) B. Waegell et C. W. Jefford, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 844.
([11]) M. P. Doyle, C. C. McOsker, N. Ball et C. T. West, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 1922 et références citées.
([12]) H. Handel et J. L. Pierre, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2029.
([13]) H. B. Burgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn et G. Wipff, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 1563.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique IV,
Université Claude-Bernard,
E.S.C.I.L.,
43, boulevard du 11-Novembre-1918,
69621 Villeurbanne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux composés tri et tétracycliques bihétérocycliques séléniés.* Note (*) de **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch,** présentée par M. Marc Julia.

Les auteurs étudient la synthèse et la cyclisation des chlorures des acides [benzo [*b*] furyl-2 séléno]-3 propionique et 4-butyrique (ainsi que celle de son dérivé méthylé en 5) et du chlorure de l'acide [benzo [*b*] sélénophényl-2 séléno]-4 butyrique.

Les cétones obtenues sont réduites ($LiAlH_4$-$AlCl_3$) en les nouveaux hétérocycles attendus : dihydro-2.3 1 *H* séléninno [2.3-*b*] [1] benzofuranne, tétrahydro-1.2.3.4 sélépinno [2.3-*b*] [1] benzofuranne et tétrahydro-1.2.3.4 [1] benzosélénophéno [2.3-*b*] sélénépinne.

De même, la cyclisation du chlorure de l'acide [benzo (*b*) furyl-2 séléno] benzyl-*o*-carboxylique conduit au dihydro-7.12 [2] benzosélénépinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne.

The synthesis and cyclisation of the following acid chlorides are described: 3-[2-*benzo* [*b*] *furyl seleno*] *propionic,* 4-[2-*benzo* [*b*] *furylseleno*] *butyric (and its* 5-*methyl derivative*), 4-[2-*benzo* [*b*] *selenophenyl seleno*] *butyric acid chlorides and* [2-*benzo* [*b*] *furyl seleno*] *benzyl-o-carboxylic acid chloride.*

The expected tri and tetracyclic ketones are reduced by means of $LiAlH_4$-$AlCl_3$ *mixture in the new heterocycles:* 2,3-*dihydro* 1 *H selenino* [2,3-*b*] [1] *benzofuran,* 1,2,3,4-*tetrahydro selepino* [2,3-*b*] [1] *benzofuran,* 1,2,3,4-*tetrahydro* [1] *benzoselenopheno* [2,3-*b*] *selenepine and* 7,12-*dihydro* [2] *benzoselenepino* [3,4-*b*] [1] *benzofuran.*

La sulfuration du furyl-2 lithium ([1]), du benzo [*b*] furyl-2 lithium ([2]) et du benzo [*b*] sélénophényl-2 lithium ([3]) suivie de la condensation avec les esters ω-bromoalcanoïques appropriés nous a permis d'accéder aux séries correspondantes thioalcanoïques, points de départ pour la synthèse de nouveaux hétérocycles. Nous avons envisagé la « sélénisation » de ces mêmes dérivés lithiés et avons déjà signalé l'échec de la cyclisation des acides ω-(furyl-2 séléno) alcanoïques et de leurs chlorures ([1]). Nous décrivons ici les résultats positifs obtenus dans la série du benzo [*b*] furanne et du benzo [*b*] sélénophène.

Avec le *benzo* [*b*] *furyl-2 lithium* la « sélénisation » s'effectue avec un rendement d'environ 70 % pour donner (I *a*) qui, après condensation avec le bromo-3 propionate de lithium, conduit à l'acide (II). Avec le bromo-4 butyrate d'éthyle, la condensation du dérivé lithié (I *a*) et celle de son dérivé méthylé en -5 (I *b*) conduit aux esters (III) et (VI) avec un rendement moyen de 60 %. L'hydrolyse alcaline de ces esters donne quantitativement les acides correspondants (IV) et (VII). La « sélénisation » du *benzo* [*b*] *sélénophényl*-2 *lithium* s'effectue avec un rendement de 75 % et conduit, par condensation avec le bromo-4 butyrate d'éthyle, à l'ester (VIII) (rendement 70 %), hydrolysé quantitativement en l'acide (IX).

La condensation de (I *a*) avec le bromométhyl-2 benzoate d'éthyle selon la méthode déjà décrite ([4]) donne l'ester (X) (rendement 50 %), hydrolysé en l'acide (XI).

La préparation des chlorures des acides (II), (IV), (VII), (IX) et (XI) au moyen de $SOCl_2$ ne donne que des produits de coupure et des résines. Seule la méthode au dichloroformiate de butyle (en $CHCl_3$) est satisfaisante (sauf pour (II) qui est en partie détruit ou résinifié).

La cyclisation de ces chlorures (CS_2, $SnCl_4$ à $-10°$) conduit aux cétones attendues (XII), (XIII), (XIV), (XV) avec un rendement d'environ 70 %, (XXII) avec un rendement de 20 %. Dans ces séries les rendements en dérivés oxo tétrahydrosélénépinniques sont bien supérieurs à ceux obtenus en série benzénique ([5]) et naphtalénique ([6]).

La réduction des cétones précédentes, par la méthode de Minlon, provoque principalement la destruction du système hétérocyclique sélénié. Seule la technique au moyen de $LiAlH_4$-$AlCl_3$ est satisfaisante (80 % de rendement) et conduit aux hétérocycles (XVI), (XVII), (XVIII),

(XIX) et (XXIII). La réduction des cétones (XIII) et (XVI) par $NaBH_4$ donne les alcools (XX) et (XXI), dont la déshydratation (avec une trace d'acide p. toluène sulfonique) n'aboutit qu'à des produits de polymérisation.

La structure des différents composés préparés a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographies ultraviolette, infrarouge et de RMN.

(I *a*) R = SeLi, R_5 = H, X = O;
(I *b*) R = SeLi, R_5 = CH_3, X = O;
(II) R = $Se(CH_2)_2COOH$, R_5 = H, X = O;
(III) R = $Se(CH_2)_3COOC_2H_5$, R_5 = H, X = O;
(IV) R = $Se(CH_2)_3COOH$, R_5 = H, X = O;
(V) R = H, R_5 = CH_3, X = O;
(VI) R = $Se(CH_2)_3COOC_2H_5$, R_5 = CH_3, X = O;
(VII) R = $Se(CH_2)_3COOH$, R_5 = CH_3, X = O;
(VIII) R = $Se(CH_2)_3COOC_2H_5$, R_5 = X, X = Se;
(IX) Re = $Se(CH_2)_3COOH$, R_5 = H, X = Se;
(X) R = $C_6H_4(CH_2-)(CO_2C_2H_5)$, R_5 = H, X = O;
(XI) R = $C_6H_4(CH_2-)(COOH)$, R_5 = H, X = O;

(XII) *n* = 1, X = O, R_5 = H;
(XIII) *n* = 2, X = O, R_5 = H;
(XIV) *n* = 2, X = O, R_5 = CH_3;
(XV) *n* = 2, X = Se, R_5 = H;

(XVI) R_1 = R_5 = H, *n* = 1, X = O;
(XVII) R_1 = R_5 = H, *n* = 2, X = O;
(XVIII) R_1 = H, R_5 = CH_3, *n* = 2, X = O;
(XIX) R_1 = R_5 = H, *n* = 2, X = Se;
(XX) R_1 = OH, R_5 = H, *n* = 2, X = O;
(XXI) R_1 = OH, R_5 = H, *n* = 2, X = Se;

(XXII) RR = O;
(XXIII) RR = H_2.

DESCRIPTION DES COMPOSÉS NOUVEAUX OBTENUS ([7]). – (II) $C_{11}H_{10}O_3Se$, p incolores (b-ep) F 91°; amide $C_{11}H_{11}O_2SeN$, p incolores (b-ep) F 104,5°.

(III) $C_{14}H_{16}O_3Se$, $É_4$ 193,5°, huile jaune pâle, $d_4^{20°}$ 1,324, $n_D^{20°}$ 1,581 1; acide (IV) $C_{12}H_{12}O_3Se$, aiguilles incolores (b-ep) F 55°.

(V) Préparé à partir de l'acide méthyl-5 salicyclique selon la méthode générale indiquée par nous récemment ([8]) avec un rendement global de 40 %, C_9H_8O, $É_{13}$ 80°, $d_4^{20°}$ 1,056, $n_D^{20°}$ 1,559 1.

(VI) $C_{15}H_{18}O_3Se$, $É_{3,2}$ 206°, huile jaune, acide (VII) $C_{13}H_{14}O_3Se$, $É_2$ 224°, p onctueuses (b-ep) F 56,5°, amide corr. $C_{13}H_{15}O_2SeN$, aiguilles incolores (b-ep) F 104,5°.

(VIII) $C_{14}H_{16}O_2Se_2$, $É_2$ 206°, huile jaune pâle, $n_D^{20°}$ 1,632 5; acide (IX) $C_{12}H_{12}O_2Se_2$, $É_{1,6}$ 250°, p incolores (b-ep) F 75°, amide corr. $C_{12}H_{13}OSe_2N$ p incolores (b-ep) F 123°.

(X) $C_{18}H_{16}O_3Se$, $É_{1,6}$ 220°, huile visqueuse, acide (XI) $C_{16}H_{12}O_3Se$, p jaunes (b-ep) fondant à 88,5° en se solidifiant puis refondant à 112°.

(XII) $C_{11}H_8O_2Se$, $É_{1,9}$ 195°, $É_{1,6}$ 190°, aiguilles incolores (a) F 124,5°; DNPh $C_{17}H_{12}O_5SeN_4$, p grenat (ab) F_{inst} 281°.

(XIII) $C_{12}H_{10}O_2Se$, $É_{1,8}$ 195°, aiguilles incolores (a) F 139,5°; DNPh $C_{18}H_{14}O_5SeN_4$, aiguilles rouge vif (a) F_{inst} 271°.

(XIV) $C_{13}H_{12}O_2Se$, $É_{1,6}$ 203°, p incolores (ep) F 59,5°; oxime $C_{13}H_{13}O_2SeN$, p incolores (b-ep) F 181°.

(XV) $C_{12}H_{10}OSe_2$, $É_2$ 228°, p incolores (MeOH) F 100,5°; oxime $C_{12}H_{11}OSe_2N$, p incolores (b-ep) F 130°.

Dihydro-2,3 1 H séléninno [1] benzofuranne (XVI) $C_{11}H_{10}OSe$, $É_2$ 158°, $n_D^{20°}$ 1,644 6 (la spectrographie de RMN indique que ce composé contient une faible proportion de 1 H séléninno [1] benzofuranne). Pi de (XVI) $C_{17}H_{13}O_9SeN_3$, aiguilles rouge violacé (a.b) F_{inst} 112°; TNF $C_{24}H_{15}O_8SeN_3$, aiguilles violacées (a.b) F_{inst} 128°.

Tétrahydro-1.2.3.4 sélépinno [2.3-*b*] [1] benzofuranne (XVII) $C_{12}H_{12}OSe$, $É_{1,8160°}$, huile réfringente, $d_D^{20°}$ 1,413, $n_D^{20°}$ 1,650 0. Dérivé méthylé en 9 (XVIII) $C_{13}H_{14}OSe$, $É_{1,8170°}$, huile réfringente, $n_D^{20°}$ 1,634 2; Pi $C_{19}H_{15}O_9SeN_3$, p grenat (a.b) F inst. 54°, TNF $C_{26}H_{17}O_9SeN_3$ p rouge (a.b) F_{inst} 131°.

Tétrahydro-1.2.3.4 [1] benzosélénophéno [2.3-*b*] sélénépinne (XIX) $C_{12}H_{12}Se_2$, $É_{2,8190°}$, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,710; Pi $C_{18}H_{10}O_7Se_2N_3$, p grenat (a.b) F 101°, TNF $C_{25}H_{17}O_7Se_2N_3$, p rouge brique (a.b) F_{inst} 125°.

(XX) $C_{12}H_{12}Se$, p incolores (b-ep) F 91,5°; phényluréthanne $C_{19}H_{17}O_3SeN$, p incolores (b-ep) F 161°.

(XXI) $C_{12}H_{12}OSe_2$, p incolores (b-ep) F 123,5°.

(XXII) $C_{16}H_{10}O_2Se$, $É_2$ 225°, p jaunes (a) F 131°; Dihydro-7.12 [2] benzo sélénépinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne. (XXIII) $C_{16}H_{12}OSe$ $É_3$ 200°, p jaune pâle (MeOH aqueux) F 98°.

(*) Séance du 19 septembre 1977.

(1) P. Cagniant, G. Kirsch et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 339.

(2) P. Cagniant et L. Perrin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1196.

(3) P. Cagniant, G. Kirsch et M. Renson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1363.

(4) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 755.

(5) M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 73, 1964, p. 483.

(6) N. Bellinger, P. Cagniant et M. Renson, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 532.

(7) Abréviations : a = alcool; b = benzène, ab = alcool absolu; ep = éther de pétrole; p = paillettes; Pi = picrate; TNF = complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone; DNPh = dinitro-2.4 phénylhydrazone.

(8) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 993.

Université de Metz,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Chimie organique,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *La méthode des grands éléments. Application au modèle de Brunauer, Emmett et Teller.* Note (*) de **Didier Bernache-Assollant** et **Gérard Thomas,** présentée par M. Gaston Charlot.

Une nouvelle méthode de traitement des systèmes chimiques, appelée par les auteurs « méthode des grands éléments » a été développée lors de l'étude du problème particulier de l'adsorption de gaz sur une zéolithe. Elle est appliquée ici au problème général de l'adsorption en multicouches d'un gaz sur une surface. En adoptant les hypothèses de Brunauer, Emmett et Teller, cette méthode permet la détermination rapide de l'équation BET, en précisant la signification physique du coefficient C de l'équation, sans avoir à utiliser de façon explicite le raisonnement statistique. La méthode permet, en outre, d'obtenir la répartition des couches en tout point de la courbe BET.

A new method, called" great elements method", developed by the authors in the case of gas adsorption on zeolites is applied to the general problem of multilayer adsorption. With the BET hypothesis, the great elements method leads to the BET equation, and the layer distribution law can be obtained for each equilibrium point of the BET curve.

Dans un système chimique ouvert en équilibre thermodynamique, il est souvent possible de regrouper, au sein d'une phase, des molécules pour former des ensembles, plus ou moins isolés, constituant des éléments structuraux quasi chimiques que nous appellerons grands éléments, comme nous l'avons fait dans le cas d'une zéolithe en contact avec une phase gazeuse [(1), (2), (3)].

Nous nous proposons de traiter de façon similaire le cas d'une adsorption en multicouches.

Soit une surface supposée homogène en équilibre avec un gaz A. Sur cette surface, les molécules de gaz peuvent s'empiler les unes sur les autres de manière à obtenir des couches à 0, 1, 2, . . . , i molécules (*fig.* 1).

Nous nous proposons de chercher l'équation de l'isotherme d'adsorption par la méthode des grands éléments.

TRAITEMENT GÉNÉRAL DE L'ADSORPTION EN MULTICOUCHES. — Les grands éléments considérés ici seront les piles de molécules recouvrant chaque site du solide : soit $\ll i \gg$ une pile ayant i molécules de gaz, i pouvant varier de 0 à l'infini.

L'ensemble des grands éléments $\ll i \gg$ constitue la phase adsorbée. Cette phase étant homogène, nous admettrons donc que ces grands éléments forment une solution que nous traiterons formellement comme une solution classique d'éléments chimiques.

Écrivons maintenant les différents équilibres d'adsorption (sur les piles de molécules).

La première molécule de gaz se fixant sur un site du solide se traduit par l'équilibre

$$[A] + \ll 0 \gg \rightleftarrows \ll 1 \gg .$$

De même, nous aurons successivement

$$[A] + \ll 1 \gg \rightleftarrows \ll 2 \gg ,$$

$$[A] + \ll i \gg \rightleftarrows \ll i+1 \gg .$$

Soit N_s le nombre de sites disponibles par unité de surface du solide, à pression nulle (ou encore, quelle que soit la pression, le nombre total de piles par unité de surface).

Soit N_i le nombre de piles $\ll i \gg$ par unité de surface.

Appliquée à l'équilibre global

$$i[A] + \ll 0 \gg \rightleftarrows \ll i \gg ,$$

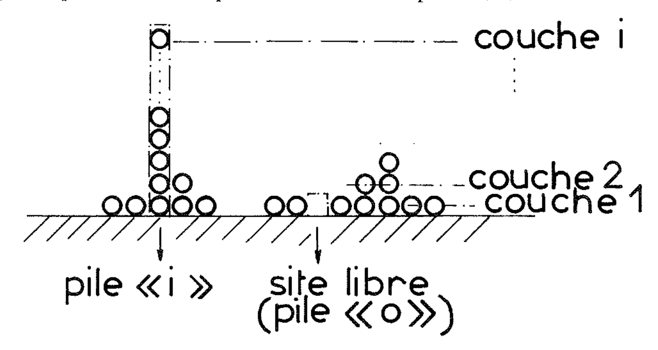
la loi d'action de masse s'écrit :

(R 1) $$\gamma_i N_i = \gamma_0 N_0 P^i \exp - \left(\frac{\mu^0_{\langle i \rangle} - \mu^0_{\langle 0 \rangle} - i \mu^0_{[A]}}{RT} \right).$$

Les γ_i désignent les coefficients d'activité traduisant les interactions entre les piles, c'est-à-dire finalement les interactions latérales des molécules.

$\mu^0_{[A]}$ désigne le potentiel chimique standard des corps A gazeux.

$\mu^0_{\langle i \rangle}$ désigne le potentiel chimique de référence des piles ≪ i ≫ .



Modèle d'adsorption en multicouches.

Le système chimique serait dans l'état hypothétique où toutes les piles auraient i molécules, et la phase adsorbée serait alors un corps pur formé d'éléments $\langle i \rangle$ tous identiques (d'où la notation de la pile i avec un seul crochet).

Grâce aux relations supplémentaires

(R 2) $$N_s = \sum_{i=0}^{\infty} N_i$$ et (R 3) $$N_A = \sum_{i=1}^{\infty} i N_i$$

où N_A est le nombre de molécules adsorbées à la pression P, et à la température T pour laquelle la pression de vapeur saturante du gaz est P_0, nous pourrons toujours calculer N_A, à T et P donnés, moyennant la connaissance de la loi γ_i (i), et de la loi $\mu^0_{\langle i \rangle}$ (i).

Détermination de l'équation BET. — Nous adopterons maintenant les hypothèses BET, pour montrer comment on peut conduire le calcul [(4), (5)].

On supposera qu'il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules, ce qui permet d'écrire :

$$\gamma_i = 1 \quad \text{quel que soit } i.$$

Par ailleurs, on posera que les molécules pour $i \geqq 2$ sont toutes dans le même état, mais la première molécule qui s'adsorbe sur un site libre sera dans un état énergétique différent.

Ces dernières hypothèses permettent d'écrire $\mu^0_{\langle i \rangle}$ sous la forme

$$\mu^0_{\langle i \rangle} = (i-1)\mu^0_{(A)} + \mu^0_{\langle 1 \rangle},$$

où $\mu^0_{(A)}$ est le potentiel chimique de référence des molécules A adsorbées pour $i \geqq 2$.

Nous pourrons donc écrire (R 1) ainsi

$$N_i = N_0 P^i \exp\left(-i \frac{\mu^0_{(A)} - \mu^0_{[A]}}{RT} \right) \exp\left(- \frac{\mu^0_{\langle 1 \rangle} - \mu^0_{\langle 0 \rangle} - \mu^0_{(A)}}{RT} \right).$$

Posons

$$C=\exp\left(-\frac{\mu^0_{\langle 1\rangle}-\mu^0_{\langle 0\rangle}-\mu^0_{(A)}}{RT}\right) \qquad \text{et} \qquad x=P\exp\left(-\frac{\mu^0_{(A)}-\mu^0_{[A]}}{RT}\right)$$

soit

$$x=\frac{P}{P_0}.$$

Nous obtenons alors l'égalité

$$N_i=N_0\,C\,x^i \qquad \text{pour} \quad i\geqq 1.$$

Compte tenu de (R 2) :

$$N_s=N_0+\sum_{i=1}^{\infty} N_i,$$

il vient

$$N_i=N_s\frac{C\,x^i}{1+C\sum_{i=1}^{\infty} x^i},$$

soit

(R 4)
$$\frac{N_i}{N_s}=\frac{C\,x^i(1-x)}{1+(C-1)\,x}.$$

La relation (R 4) exprime la loi de distribution des piles ayant i molécules en fonction de i.

Si V_A désigne le volume d'une molécule adsorbée A, et V le volume des molécules adsorbées par unité de surface, on a

$$N_A=\frac{V}{V_A},$$

et d'après (R 3) et (R 4) :

$$N_A=\sum_{i=1}^{\infty} i\,\frac{N_s\,C\,x^i(1-x)}{1+(C-1)\,x}=\frac{CN_s(1-x)}{1+(C-1)\,x}\sum_{i=1}^{\infty} ix^i.$$

Sachant que

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i=\frac{x}{(1-x)^2},$$

pour $x<1$, nous aurons

$$\frac{N_A}{N_s}=\frac{Cx}{(1-x)\,[1+(C-1)\,x]}.$$

Ceci représente l'équation BET, que l'on peut mettre sous une autre forme en introduisant le volume V_m d'une monocouche par unité de surface, et la pression de vapeur saturante P_0 :

$$\boxed{\frac{N_A}{N_s}=\frac{V}{V_m}=\frac{CP}{(P_0-P)\,[1+(C-1)\,P/P_0]}.}$$

Conformément aux hypothèses BET, nous obtenons l'équation de l'isotherme d'adsorption en multicouches, dans laquelle le coefficient C est de la forme

$$C=\exp\left(\frac{\Delta S_1-\Delta S_A}{k}\right)\exp-\left(\frac{\Delta H_1-\Delta H_A}{kT}\right).$$

$\Delta H_1-\Delta H_A$ représente la différence entre l'enthalpie d'adsorption de la première couche, et l'enthalpie d'adsorption d'une deuxième couche. $\Delta S_1-\Delta S_A$ représente la différence d'entropie correspondante.

CONCLUSION. — Nous avons montré comment la méthode des grands éléments pouvait s'appliquer au problème de l'adsorption en multicouches.

En prenant des hypothèses simples, nous avons retrouvé l'équation BET, et nous avons calculé les lois de répartition des piles de molécules en tout point de la courbe représentative de l'isotherme d'adsorption.

En introduisant des hypothèses plus élaborées, et notamment en adoptant une expression de $\mu^0_{\langle i \rangle}$ en fonction de i plus complexe, notre modèle est susceptible de rendre compte d'isothermes « à marches » rencontrées quelquefois.

(*) Séance du 26 septembre 1977.

(1) D. BERNACHE-ASSOLLANT et G. THOMAS, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 917.

(2) D. BERNACHE-ASSOLLANT et G. THOMAS, *J. Chim. Phys.*, 73, (11-12), 1976, p. 967.

(3) D. BERNACHE-ASSOLLANT et G. THOMAS, *J. Chim. Phys.*, 73, (11-12), 1976, p. 975.

(4) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309. d'après GREGG (5).

(5) S. J. GREGG et K. S. W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967, p. 36.

Groupe de Chimie-Physique du Solide,
Centre de Chimie physique,
École nationale supérieure des Mines,
158, *cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Mise en évidence de l'hydrogénation de phénols et phénates solides par de l'hydrogène activé catalytiquement.* Note (*) de **Monique Repellin, Robert Perrin, Roger Lamartine, Guy Bertholon** et **Gérard Pajonk,** présentée par M. Paul Laffitte.

Il est montré que l'hydrogénation de phénols et de phénates à une température inférieure à leur point de fusion est bien une réaction de l'état solide organique. Comme dans les conditions expérimentales choisies, les contacts moléculaires sont peu favorisés, il est nécessaire, pour expliquer les taux de conversion obtenus, d'envisager l'existence d'hydrogène « actif » à une certaine distance du catalyseur. Cette conclusion est en relation directe avec l'effet « spillover » relatif à l'hydrogène, mis en évidence dans d'autres réactions.

It is shown that the phenols and phenoxides hydrogenation at a temperature below their melting points are true solid state organic reactions. As in the chosen experimental conditions, the molecular contacts are poorly favoured, it is necessary to consider the existence of a active hydrogen at some distance of the catalyst in order to explain the observed conversions. This conclusion is in direct connection with the hydrogen spillover effect put into evidence for some other reactions.

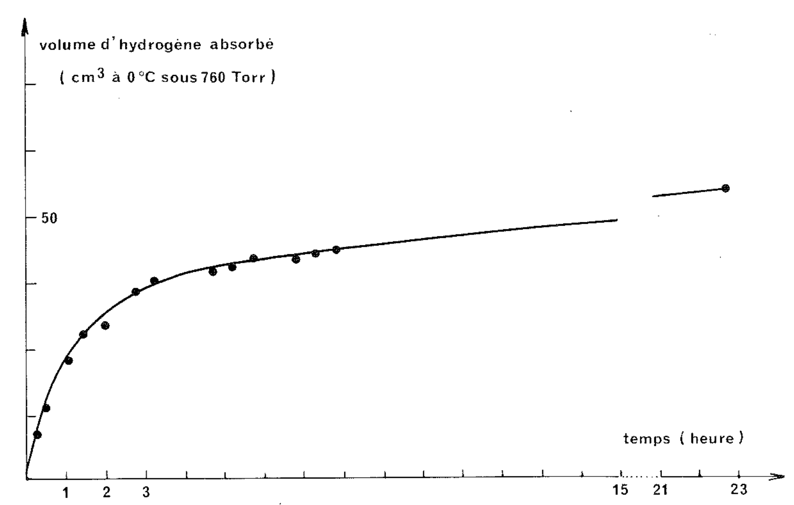
Dans une précédente Note [1] nous avons montré que les phénols pouvaient être hydrogénés à l'état solide. La réaction a lieu à la température ambiante, sous une pression d'hydrogène de 1 bar avec un catalyseur à base de rhodium à 5 p. cent déposé sur carbone ou sur alumine et fourni par les Établissements « Engelhard ». Le catalyseur est mélangé mécaniquement avec le phénol ou le phénate pulvérulent. Le mélange réactionnel solide est mis sous vide puis sous hydrogène et analysé, en fin de réaction, par chromatographie en phase gazeuse. Les produits formés sont identifiés par comparaison de la position de leurs pics chromatographiques avec celle des pics correspondant aux corps purs d'origine commerciale.

Bien que les phénols étudiés, phénol ordinaire, F 40,90°C, tertiobutyl-4 phénol, F 99,50°C, méthyl-3 isopropyl-4 phénol, F 111°C, soient tous solides à la température de la réaction, il est possible d'imaginer que celle-ci n'est pas une véritable réaction de l'état solide mais qu'elle s'effectue en fait en phase gazeuse ou à l'état liquide.

On peut tout d'abord penser que lorsque le mélange réactionnel est placé sous vide, une certaine quantité de phénol va se déposer sur le catalyseur; nous avons cependant constaté que, si le mélange réactionnel solide est porté à la température de l'azote liquide pendant la période de mise sous vide, l'évolution de la réaction n'est pas sensiblement modifiée. De plus, les hydrogénations effectuées avec des taux de conversion des réactifs compris entre 20 et 70 p. cent pour les phénates de sodium, de potassium et de magnésium dont les points de fusion sont respectivement de 384, 290 et de 500°C, sont difficiles à expliquer par la réaction en phase gazeuse, car ces phénates présentent à 20°C de très faibles tensions de vapeur (inférieures à 10^{-2} Torr).

D'autre part, l'exemple de l'hydrogénation du tertiobutyl-4 phénol exclut l'intervention de la réaction effectuée en phase liquide car les produits formés, cyclohexanone et cyclohexanols, sont eux-mêmes solides à la température de la réaction. Si l'on admet qu'il se forme une phase fluide résultant par exemple de la solubilisation des réactifs par les produits, on devrait observer un développement très lent de la réaction au début et une augmentation progressive de la vitesse de réaction au fur et à mesure de la production de la phase fluide. La courbe de la figure ci-jointe montre au contraire que c'est au début de la réaction que la vitesse est la plus élevée et qu'elle diminue ensuite peu à peu. Ainsi, la réaction semble bien se produire à l'état solide.

Dans ces conditions, on peut se demander comment sont assurés les contacts moléculaires entre le catalyseur et les réactifs, phénol et hydrogène. A l'état solide, ces contacts sont très peu favorisés s'il est admis que l'hydrogène et le phénol doivent être adsorbés sur le catalyseur pour réagir. Il en résulte que les taux de conversion et les vitesses élevés obtenus ne peuvent s'expliquer qu'en supposant l'existence d'hydrogène « activé » à une certaine distance du catalyseur.



Volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps par 100 mg de tertiobutyl-4 phénol en présence de 100 mg de catalyseur (rhodium à 5 p. cent sur charbon) à 20°C et à la pression atmosphérique.

Cette conclusion est en relation directe avec l'effet « spillover » d'hydrogène mis en évidence dans d'autres réactions de la catalyse hétérogène [(2), (3)]. La migration de l'hydrogène dissocié sur le métal, vers la partie non métallique du catalyseur (support) où il rencontre le réactif à hydrogéner, est ainsi à mettre en parallèle avec la migration de l'hydrogène du catalyseur vers le phénol où le phénate solide.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) M. Repellin, R. Lamartine, R. Perrin et G. Bertholon, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 109.
(2) G. C. Bond et P. A. Sermon, *Cat. Rev.*, 8, 1973, p. 211.
(3) S. J. Teichner, A. R. Mazabrard, G. Pajonk, G. E. E. Gardes et C. Hoang-van, *J. Colloid Interface Sc.*, 58, 1977, p. 88.

Groupe de Recherches sur les Phénols,
Cristallographie
et Chimie des Matériaux
(E.R.A. au C.N.R.S. n° 600,
et
Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétique chimiques,
L.A. au C.N.R.S. n° 231,
Université Claude-Bernard,
Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Influence des ions* Co^{2+} *dans l'oxydation catalytique du butène en butadiène sur les spinelles mixtes* $Zn_x^{2+} Co_{1-x}^{2+} \{Co_2^{3+}\} O_4$. Note (*) de **Alain Carette** et **Jean-Pierre Bonnelle,** présentée par M. Paul Laffitte.

On a montré que la réaction d'oxydation totale du butène-1 catalysée par les oxydes mixtes de structure spinelle $Zn_xCo_{3-x}O_4$ est peu affectée par la teneur en zinc des échantillons avec cependant un maximum d'activité pour la composition $Zn_{0,37}Co_{2,63}O_4$. L'oxydation ménagée décroît régulièrement en fonction de x. Les ions Co^{2+} semblent responsables de l'oxydation ménagée et les ions Co^{3+} de l'oxydation totale.

In this paper we report on the properties of complete and selective oxidations of 1-*butene catalysts with the general formula* $Zn_xCo_{3-x}O_4$ *and the spinel structure. The complete oxidation reaction amplitude is almost constant versus x with, however, a maximum of activity for x* = 0.37 *composition. Moreover, we set out that buta*-1,3-*diene production decreases continuously versus zinc content of the samples. Thus,* Co^{2+} *ions seem necessary to partial oxidation and* Co^{3+} *to complete oxidation.*

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les échantillons sont préparés par coprécipitation des carbonates de cobalt et de zinc selon une procédure déjà décrite [2]. La composition des échantillons est déterminée, après mise en solution dans l'acide sulfurique;

— par dosage colorimétrique des ions $\{Co(CNS)_4\}^{2-}$ pour le cobalt [3];

— par dosage complexométrique des ions Zn^{2+} au moyen de l'EDTA [4].

Leur aire spécifique est comprise entre 20 et 30 $m^2 . g^{-1}$.

L'activité catalytique est étudiée à l'aide du système microréacteur différentiel-pompe à recyclage décrit antérieurement [2]. Le montage a été amélioré par l'adjonction de débitmètres thermiques couplés à des vannes proportionnelles asservies (« Emerson-Brooks »). Les différents systèmes de régulation et de mesure sont placés sous le contrôle d'un séquenceur et les résultats sont enregistrés sur bande perforée avant d'être traités sur ordinateur. Un système de programmation permet de mesurer automatiquement l'énergie d'activation et les ordres par rapport aux réactifs.

La réaction qui a servi de modèle est l'oxydation catalytique du butène-1, les seuls produits observés étant le dioxyde de carbone, le butadiène-1.3 et l'eau. L'eau et les hydrocarbures sont piégés avant passage des gaz dans un analyseur infrarouge (licence

TABLEAU

Catalyseurs $Zn_xCo_{3-x}O_4$ x =	A.S. en m^2/g	Energie d'activation pour la formation de CO_2 en Kcal/mole	Activités intrinsèques en $mole.h^{-1}.m^{-2}$ à 364°C : CO_2	Butadiène
0	20,0	29,0	$8,81.10^{-2}$	$5,25.10^{-3}$
0,255	30,5	25,0	$11,60.10^{-2}$	$4,80.10^{-3}$
0,37	24,5	25,1	$14,60.10^{-2}$	$2,63.10^{-3}$
0,46	32,8	24,7	$9,88.10^{-2}$	$7,94.10^{-4}$
0,96	22,7	25,0	$9,77.10^{-2}$	$6,31.10^{-4}$

O.N.E.R.A.) pour le dosage du dioxyde de carbone. Les hydrocarbures sont séparés et dosés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau. On constate en premier lieu que la présence d'ions zinc diminue légèrement l'énergie d'activation pour la formation du CO_2. Par contre, dans le cas de l'oxydation ménagée il n'est pas possible de définir une énergie d'activation, l'activité passant par un maximum pour une zone

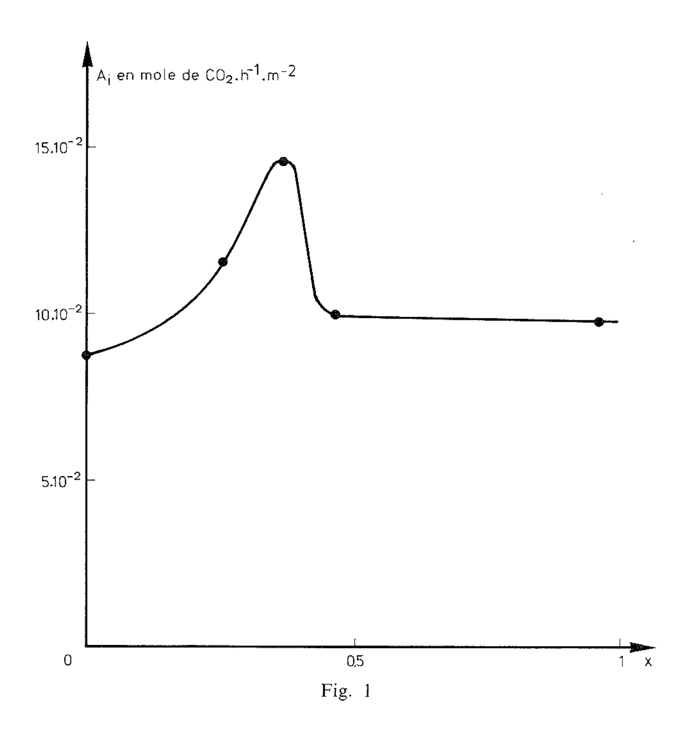


Fig. 1

de température comprise entre 350 et 400°C. Pour l'instant, il est difficile de relier les fluctuations observées à tel ou tel phénomène. On a constaté cependant que la conductivité électrique des échantillons contenant du zinc était légèrement supérieure à celle du Co_3O_4 pur.

Les activités intrinsèques d'oxydation totale et ménagée sont comparées à 364°C pour des pressions partielles respectives d'oxygène et de butène de 0,2 et $8 . 10^{-3}$ atm dans un circuit d'azote. Le débit à l'entrée du système réacteur-pompe est alors de $25 \text{ l} . h^{-1}$ pour un débit de recyclage de $200 \text{ l} . h^{-1}$. Les figures 1 et 2 précisent l'évolution des activités (respectivement pour l'oxydation totale et ménagée) à 364°C en fonction de la teneur en zinc des échantillons. L'allure de la courbe est conservée à d'autres températures. On constate que la production de CO_2 est très peu sensible à la substitution d'ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} avec toutefois un maximum peu accentué (1,5 fois l'activité d'un oxyde Co_3O_4 pur) pour $x=0,37$. Ce résultat est semblable à celui déjà observé pour l'oxydation du méthane ([1]), ce qui semble confirmer l'importance de la présence des ions Co^{3+} pour l'oxydation totale des hydrocarbures saturés ou insaturés.

Un autre aspect intéressant de ces mesures concerne la production du butadiène-1.3 qui décroît lorsque x croît. Les ions Co^{2+} en sites tétraédriques apparaissent donc comme indispensables à la formation de ce produit.

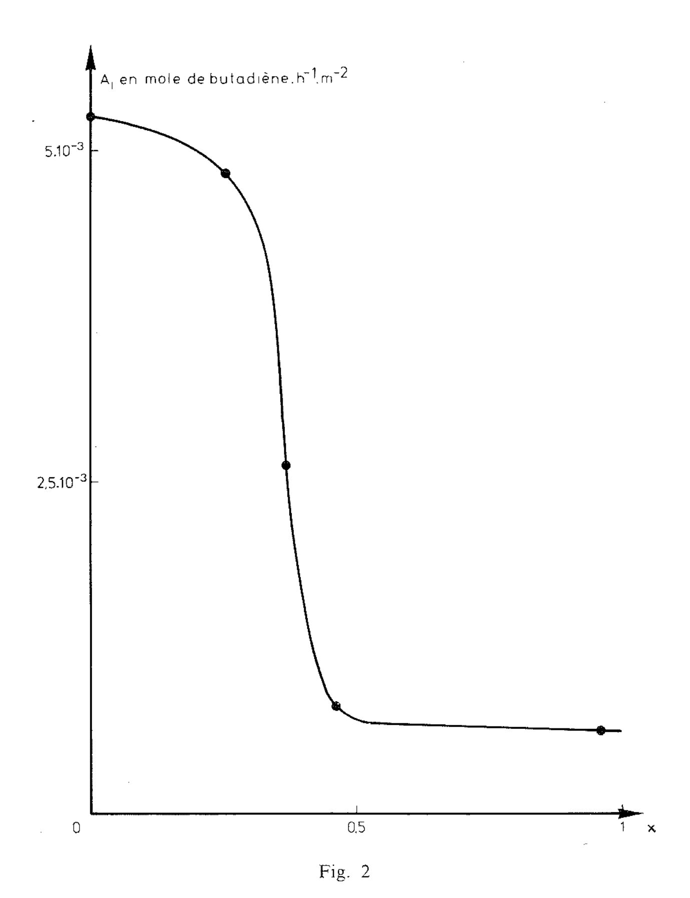


Fig. 2

En conclusion, les propriétés catalytiques de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 semblent pouvoir être attribuées à la coexistence de deux sortes de sites :

1° ions Co^{3+} en sites octaédriques nécessaires à l'oxydation totale ([1]);

2° ions Co^{2+} en sites tétraédriques nécessaires à l'oxydation ménagée.

Un essai supplémentaire effectué sur la pérovskite mixte $NdCoO_3$ qui ne possède que la première sorte de site, montre une sélectivité très faible, ce qui va également dans le sens attendu.

La Direction de la Recherche et des Moyens d'Essais a financé la présente étude dans le cadre d'un contrat jeune chercheur n° 76/1127.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) (a) J. F. Bailly-Lacresse, M. Guilbert, A. d'Huysser, F. Moriamez et J. P. A. Beaufils, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1073; (b) L. R. Le Coustumer, J. P. Bonnelle et J. P. Beaufils, *J. Chim. Phys.*, 6, 1975, p. 756; (c) L. R. Le Coustumer, J. P. Bonnelle, J. Loriers et F. Clerc, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 49.

(2) J. E. Germain, P. Spender et J. P. Beaufils, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3158.

(3) F. D. Snell et C. T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, D. van Nostrand, New York, II, 1949.

(4) H. Flaschka, *Z. Anal. Chem.*, 138, 1953, p. 332.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Surfaces,
Équipe de Recherches
associée au C.N.R.S.,
Bât. C 3,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE THÉORIQUE. – *Calculs non empiriques du complexe moléculaire* $F-Li\ldots NH_3$. Note (*) de **Henryk Ratajczak** et **Małgorzata M. Szcześniak**, présentée par M. Fernand Gallais.

Un calcul non empirique SCF LCAO MO utilisant une base étendue de fonctions atomiques gaussiennes et des orbitales de polarisation de type Dunning modifié a été effectué sur le composé d'addition ammoniac-fluorure de lithium ($H_3N\ldots LiF$) et sur ses constituants isolés. L'étude a permis de mettre en évidence un accord très satisfaisant entre les données expérimentales et les valeurs calculées des propriétés moléculaires (longueur de liaison, constante de force, énergies de dissociation).

An ab initio SCF LCAO MO *calculation using a large basis set of gaussian atomic functions and of polarization orbitals of a modified Dunning type has been performed for the adduct Ammonia-Lithium fluoride and its constituents. A very good agreement exists between experimental data and calculated values of main molecular properties (bond-length, force constant, dissociation energy).*

I. Introduction. – Récemment, Ault et Pimentel ([1]) on obtenu dans une matrice basse température des complexes moléculaires du type : base organique – chlorure de lithium ou bromure de lithium – et ils en ont étudié les propriétés spectroscopiques. Nous avons décidé d'étudier la structure électronique et les propriétés du complexe moléculaire formé entre l'ammoniac et le fluorure de lithium $H_3N\ldots LiF$, utilisant une méthode de calcul *ab initio* avec un système de fonctions de base légèrement polarisées.

II. Méthode de calcul et optimisation des fonctions du système de base. – Les fonctions d'onde CAC et les énergies ont été calculées en utilisant la méthode de Roothaan ([2]). Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur « CDC-6400 » à l'aide d'une série de programmes Phantom ([3]). Le système des fonctions de base utilisé dans ces calculs comprend des fonctions gaussiennes (10 *s*, 5 *p*) sur l'azote et le fluor, et les fonctions gaussiennes (5 *s*) et (10 *s*) sur l'hydrogène et lithium. Elles ont été contractées dans le système de bases double-zéta de Snyder et Basch ([4]) pour tous les atomes étudiés sauf le lithium. Nous avons utilisé pour le lithium le système des fonctions de base de Dunning ([5]). Toutefois, ainsi que l'a montré Clementi ([6]), la taille de ce système donne une description assez peu satisfaisante de la distribution de charge. Aussi avons-nous légèrement polarisé ce système comme suit : nous avons pris trois fonctions de type *s* pour la liaison N–H avec une localisation optimisée (0,6 r_{N-H} et une valeur de l'exposant égale à 1,35. Ensuite nous avons pris pour valeurs optimales de l'exposant et du facteur d'échelle des fonctions 2 p'' et 2 p' sur l'azote respectivement 0,1 615 et 1,01. Les critères utilisés pour l'optimisation étaient l'énergie et le moment dipolaire. Toutefois, nous n'avons pas pu optimiser simultanément ces valeurs sans étendre le système de base de manière significative. Dans le cas de la molécule de Li–F, nous avons ajouté au système des fonctions de base double-zéta de Dunning une fonction *p* pour le lithium avec un exposant optimisé (égal à 0,25) et une fonction 2 p'' pour le fluor laquelle a été également optimisée (valeur égale à 0,255).

III. Résultats et discussion. – Le tableau I donne les valeurs calculées à la fois pour les composants et pour le complexe. Les énergies CAC calculées pour NH_3 et LiF diffèrent de la limite Hartree-Fock d'environ 0,04 u. a. Les valeurs des moments dipolaires, en particulier pour l'ammoniaque, ne sont pas en très bon accord avec les données expérimentales mais elles sont meilleures que celles obtenues avec une base non optimisée ([7]). L'énergie de formation du complexe NH_3-LiF est de 25,3 kcal/mole et la distance N. . . Li est égale à

TABLEAU I

Propriétés calculées pour les composants et le complexe

NH_3	LiF	$NH_3...LiF$
E_{SCF} − 56,190 80 u. a.	− 106,951 05 u. a.	− 163,182 22 u. a.
$\vec{M}$ 2,26 D (1,5 D) [a]	7,00 D (6,25 D)	9,79 D
–	R_{LiF} = 1,603 A (1,528 Å)	$R_{N...Li}$ = 2,05 Å
–	$K_{LiF} = 2{,}69.10^5 \dfrac{\text{dyn}}{\text{cm}}$	$K_{LiF} = 2{,}61.10^5 \dfrac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
–	$\left(2{,}79.10^5 \dfrac{\text{dyn}}{\text{cm}}\right)$	ΔE_{compl} = − 25,31 kcal/mole
–	–	$\dfrac{(\partial\mu/\partial r)_{compl}}{(\partial\mu/\partial r)_{LiF}} = 2{,}8$
–	–	$\Delta\varepsilon$ [b] = 1,66 kcal/mole

([a]) Valeurs expérimentales entre parenthèses; ([b]) Erreur de superposition.

TABLEAU II

Valeurs moyennes des opérateurs monoélectroniques
(toutes les valeurs sont données en unités atomiques)

NH_3	LiF	NH_3-LiF
$\left\langle \dfrac{1}{R_N} \right\rangle = -18{,}373\ 31$ [a]	–	$\left\langle \dfrac{1}{R_N} \right\rangle = -18{,}290\ 91$
$\left\langle \dfrac{1}{R_H} \right\rangle = -\ 1{,}056\ 89$	–	$\left\langle \dfrac{1}{R_H} \right\rangle = -\ 0{,}975\ 22$
–	$\left\langle \dfrac{1}{R_{Li}} \right\rangle = -\ 5{,}731\ 42$	$\left\langle \dfrac{1}{R_{Li}} \right\rangle = -\ 5{,}823\ 08$
–	$\left\langle \dfrac{1}{R_F} \right\rangle = -26{,}804\ 37$	$\left\langle \dfrac{1}{R_F} \right\rangle = -26{,}837\ 82$
q_{yy} (N) = − 1,168 35 [b]	–	q_{yy} (N) = − 1,005 46
$\langle \delta_N \rangle$ = 188,690 08	–	$\langle \delta_N \rangle$ = 188,608 67
$\langle \delta_H \rangle$ = 0,405 34 [c]	–	$\langle \delta_H \rangle$ = 0,396 21
–	$\langle \delta_{Li} \rangle$ = 13,204 77	$\langle \delta_{Li} \rangle$ = 13,250 73
–	$\langle \delta_F \rangle$ = 413,783 85	$\langle \delta_F \rangle$ = 414,118 29

([a]) Potentiel; ([b]) Gradient du champ électrique; ([c]) Densité de charge.

2,05 Å. La formation du complexe entraîne des changements dans la distribution de charges et modifie les paramètres géométriques par rapport à ceux des molécules isolées. Le moment dipolaire du complexe dépasse de 0,53 D celui que l'on obtient en effectuant la somme vectorielle des moments dipolaires des composants. Il y a un transfert de charge égal à 0,02 *e* de NH_3 vers LiF. La liaison LiF subit un allongement de 0,02 Å. On observe un abaissement de la constante de force de valence $K_{Li\text{-}F}$ de $2{,}69.10^5$ dyne/cm à $2{,}61.10^5$ dyne/cm et un accroissement de l'intensité IR de cette bande d'environ 2,8 fois. L'erreur calculé de superposition est égale à 1,66 kcal/mole. Nous donnons dans le tableau II les différences des valeurs moyennes des opérateurs monoélectroniques.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) B. S. AULT et G. C. PIMENTEL, *J. Phys. Chem.*, 79, 1975, p. 621.
(2) C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.
(3) D. GOUTIER, R. MACAULEY et A. DUKE, p. 241, Q.C.P.E.
(4) L. SNYDER, H. BASCH, *Molecular Wave Functions and Properties*, J. Wiley, 1972.
(5) TH. DUNNING JR, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 716.
(6) E. CLEMENTI et H. POPKIE, *J. Chem. Phys.*, 57, 1972, p. 1077.
(7) M. M. SZCZĘŚNIAK, H. RATAJCZAK, U. P. AGARWAL et C. N. R. RAO, *Chem. Phys. Lett.*, 44, 1976, p. 465.

Laboratoire de Chimie théorique
et de Chimie physique,
Institut de Chimie,
Université de Wroclaw,
Pologne.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude thermique des verres de thorine.*
Note (*) de **Michel Guymont**, présentée par M. Paul Laffitte.

Des verres de thorine hydratée sont étudiés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie. Les résultats des expériences montrent que l'eau sous les formes OH et H_2O est un constituant indispensable à l'obtention de ces verres, qui sont donc plutôt une sorte de gel solide.

Thoria glasses prepared from thoria hydrous precipitates have been studied by differential thermal analysis and thermogravimetry. A comparison is established with non-vitreous thoria obtained by precipitation and freeze-drying. "Water" on both forms H_2O *and* OH *appears to be an essential constituant of the glasses which are not simply oxide glasses but rather a kind of solid gel, and thereby their existence does not contradict Zachariasen's rules.*

Introduction. — Résumons la préparation des verres de thorine qui a été décrite en détails dans une autre publication (1).

Les verres de thorine, petits morceaux de solide homogènes et transparents, sont obtenus par séchage à l'air ambiant d'oxyde de thorium précipité en solution aqueuse sous pH basique. L'observation du spectre de diffraction par rayons X a permis de conclure, par comparaison avec les spectres de diffraction effectués sur la thorine précipitée lyophilisée, que les échantillons préparés sont amorphes [(1), (2)] : les distances Th-Th moyennes calculées sont, pour la plupart, toutes plus courtes que les distances correspondantes dans ThO_2 cristallisé, et, de plus, la distance $a\sqrt{2}$ (a étant le paramètre de la maille de Bravais de ThO_2) est absente.

Nous nous proposons maintenant d'étudier l'évolution thermique de ces verres par analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique, en nous aidant de la comparaison avec l'étude déjà faite sur la thorine lyophilisée (2).

Méthodes expérimentales. — Les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été effectuées à l'aide d'un appareil « BDL » de type semi-micro, de sensibilité en température 30 cm/degré, avec des vitesses de chauffage de 500 à 700°C/h. Le poids des échantillons était de 5 mg.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été obtenues sur une thermobalance « Ugine-Eyraud », avec une vitesse de chauffage de 250 à 500°C/h. Le poids des échantillons allait de 20 à 25 mg.

Analyse des résultats. — Les courbes ATD et ATG de la thorine vitreuse sont notablement différentes des courbes ATD et ATG obtenues dans les mêmes conditions avec de la thorine précipitée lyophilisée (non vitreuse) (voir *fig.* 1 et 2).

La courbe ATD de la thorine non vitreuse montre deux pics endothermiques (*fig.* 1 *a*). Le premier, entre 50 et 200°C, est dû à la désorption d'eau simplement adsorbée. Cette désorption est aussi visible sur la courbe ATG (*fig.* 1 *b*), où on observe une perte de poids correspondante. Vers 450°C, un second signal endothermique apparaît sur la courbe ATD, correspondant à une autre perte de poids sur la courbe ATG. Ce dernier pic traduirait le départ, sous forme de molécules H_2O, de groupements OH plus fortement liés aux atomes de thorium (3).

La thorine vitreuse donne naissance à trois pics endothermiques sur la courbe ATD et trois paliers correspondants sur la courbe ATG (*fig.* 2), tous parfaitement reproductibles.

Le premier et le troisième pic sur la courbe ATD (*fig.* 2 *a*) sont la traduction de processus identiques à ceux ayant lieu dans la thorine non vitreuse vers 100 et 450°C respectivement. Néanmoins, le dernier pic (à 450°C) est beaucoup moins intense (à poids d'échantillon égal) dans le cas de la thorine vitreuse. Le deuxième signal survenant à 250°C est plus intense que les autres et correspond, sur la courbe ATG, à un palier intermédiaire distinct.

Dans les deux cas, thorine vitreuse et non vitreuse, la perte de poids totale correspond au poids d'environ 2 moles H_2O par mole de ThO_2. Plus précisément, l'analyse des courbes ATG montre que la perte de poids correspondant aux deux derniers paliers dans la courbe ATG de la thorine vitreuse (voir *fig.* 2 *b*) a la même valeur que la seconde perte de

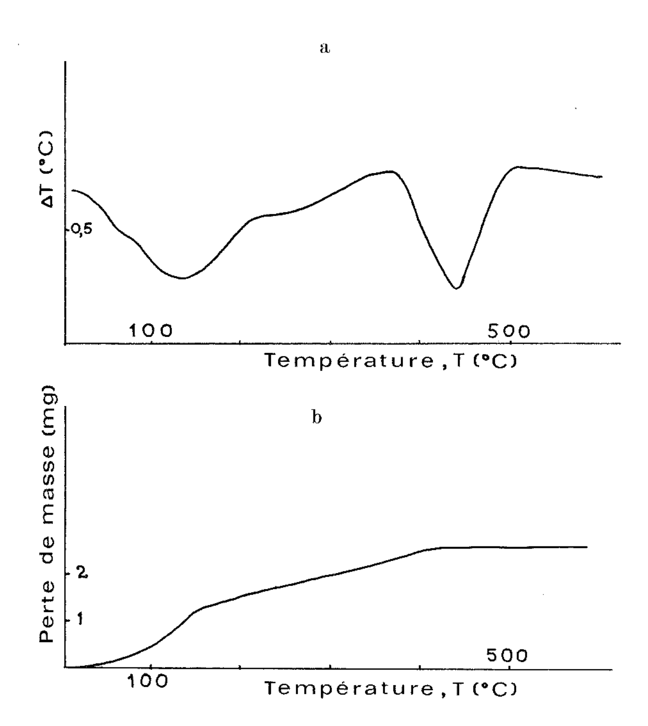


Fig. 1. — (*a*) courbe ATD de la thorine non vitreuse (poids d'échantillon 5 mg); (*b*) courbe ATG de la thorine non vitreuse (poids d'échantillon 23 mg).

poids dans la courbe ATG de la thorine non vitreuse : on peut en conclure que, alors qu'il n'y a dans la thorine non vitreuse qu'un seul type de liaison chimique pour les groupements OH, il en existe vraisemblablement deux types bien distincts dans la thorine vitreuse, l'un des deux types de liaison ayant apparemment une énergie plus faible que l'autre (cette dernière étant cependant plus élevée que l'énergie d'adsorption de l'eau) et qui serait caractéristique de la thorine vitreuse. Il serait hasardeux de vouloir dépasser ces considérations qualitatives et d'essayer de calculer les énergies de liaison en ne se basant que sur les données expérimentales fournies par l'analyse thermique différentielle.

En conclusion, l'analyse thermique permet de distinguer la thorine vitreuse de la thorine non vitreuse, au contraire de la diffraction des rayons X qui ne fait apparaître aucune

différence entre elles ([1]). Ce dernier fait est d'ailleurs assez facilement explicable. En effet, les échantillons n'étant constitués que des éléments de thorium, d'oxygène et d'hydrogène, les facteurs de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène sont négligeables devant celui du thorium, et la diffraction ne donnera d'informations que sur la position des atomes de thorium. L'origine de la thorine vitreuse et de la thorine non vitreuse étant la même (seul le mode de séchage varie) et l'énergie d'activation fournie au système étant faible (on opère à la température ambiante), il est peu probable que la répartition « amorphe » des thorium soit différente dans les deux cas. Il n'est donc pas surprenant que les spectres de diffraction X de la thorine vitreuse et de la thorine non vitreuse soient identiques.

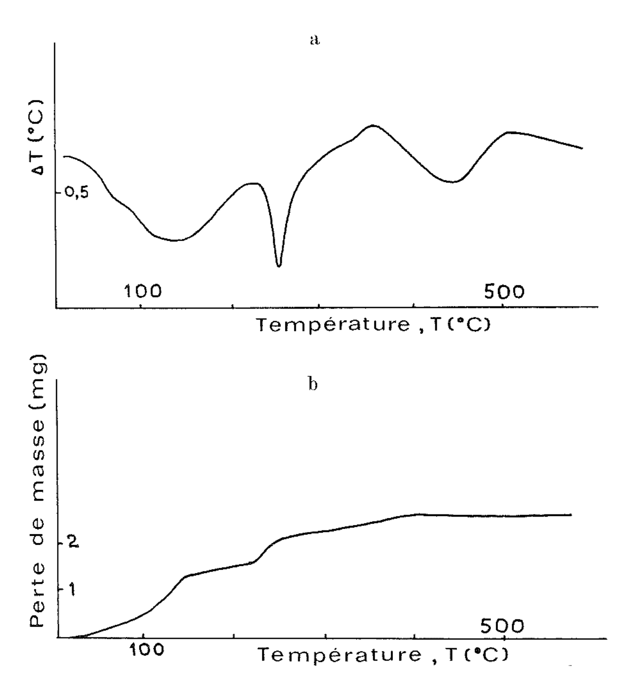


Fig. 2. — (*a*) courbe ATD de la thorine vitreuse (poids d'échantillon 5 mg); (*b*) courbe ATG de la thorine vitreuse (poids d'échantillon 23 mg).

Discussion. — Les règles de Zachariasen concernant les verres d'oxydes métalliques ([4]) semblent exclure *a priori* l'existence des verres de thorine. En effet, un atome de thorium est habituellement entouré d'un cube d'atomes d'oxygène et, de plus, les cubes d'oxygène partagent entre eux plus d'un sommet. Cependant les verres de thorine existent.

En fait, la contradiction est plus apparente que réelle. Les verres de thorine ne sont pas constitués seulement par l'oxyde ThO_2 : ils contiennent également une grande quantité d'eau. Bien plus : l'eau (sous forme OH ?) est indispensable à la formation et à la stabilité des verres de thorine; dès que l'eau disparaît (par chauffage) les verres sont détruits, et il ne reste plus qu'une poudre blanche plus ou moins bien cristallisée qui ne se distingue ni par l'aspect, ni par l'étude expérimentale, de la poudre de thorine non vitreuse ayant subi le même traitement thermique. D'autre part, un séchage trop rapide (comme la lyophilisation) arrête

le processus de vitrification. La thorine séchée trop vite ne peut donner de verre et ce fait s'accorde bien avec les règles de Zachariasen.

Il semble que la thorine vitreuse soit une sorte de gel solide plutôt que du verre dans l'acception ordinaire du terme. Les distances Th-Th moyennes, qui sont les mêmes que celles de la thorine non vitreuse, permettent d'imaginer le modèle incomplet suivant : la thorine vitreuse serait une association métastable de tétraèdres de thorium liés ensemble par des ponts hydrogène entre groupements OH, cette association exigeant moins d'énergie d'activation que le cristal pour se former étant données les conditions de départ (précipitation en solution aqueuse). Le manque d'information concernant l'oxygène et l'hydrogène ne permet pas d'être plus précis.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) M. GUYMONT, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 715.
(2) M. GUYMONT, J. LIVAGE et C. MAZIÈRES, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 96, 1973, p. 161.
(3) D. VIVIEN, J. LIVAGE, C. MAZIÈRES, S. GRADZTAJN et J. CONARD, *J. Chim. phys.*, 67, 1970, p. 78.
(4) W. H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3841.

Laboratoire de Cristallographie
et Physique des Matériaux,
Bât. 490,
Université de Paris-XI,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de sodium méthyle dans le sodium liquide à* 650°C. *Influence sur le transfert du carbone.* Note (*) de **Joël Pelerin** et **Marcel Chaigneau,** présentée par M. Paul Laffitte.

Un dégagement d'hydrocarbures C_1 à C_4 est obtenu par action de l'eau sur divers échantillons de sodium. Le méthane semble devoir être attribué à la présence d'impuretés carburigènes, et il ne se formerait pas de sodium méthyle dans le métal alcalin à 650°C. Ce composé ne serait donc pas impliqué dans le transfert du carbone par l'intermédiaire du sodium liquide.

Hydrocarbons C_1 to C_4 are observed by the action of water with different samples of sodium. Methane could come from some carbide-forming impurities, and sodium methyl would not be present at 650°C *in the alkali-metal. Therefore, this compound would not be implicated in carbon transfer in liquid sodium.*

Le transfert du carbone entre aciers par l'intermédiaire du sodium liquide est un phénomène préoccupant dans l'utilisation des réacteurs nucléaires surrégénérateurs. Différents mécanismes sont proposés, faisant intervenir ou non des impuretés dans le système Na-C. Ainsi seraient impliqués le carbone libre, l'acétylure de sodium, des composés oxygénés Na-C-O ou le cyanure de sodium. Nous avons montré expérimentalement qu'un tel transfert peut s'effectuer par l'intermédiaire d'une phase gazeuse carbonée : le méthane. L'espèce carburante dans le métal alcalin est alors vraisemblablement l'acétylure de sodium ou un composé en équilibre avec lui ([1]).

La présence de méthane en contact avec le sodium nous a conduits à examiner l'existence du sodium méthyle et sa participation éventuelle au phénomène de transfert. L'hypothèse de la présence de ce corps dans le sodium ayant été en contact avec du carbone à haute température est formulée par Grundly et Hamer ([2]) et expliquerait le dégagement de méthane observé par de nombreux auteurs lors de la minéralisation du sodium dans l'eau [([2]), ([3]), ([4])]. Des traces d'éthane ont aussi été signalées ([3]), pouvant suggérer la présence de sodium éthyle.

Les composés $NaCH_3$ et NaC_2H_5 préparés au laboratoire par l'action du sodium sur les organomercuriques correspondants sont thermiquement peu stables *in vitro*, leur vitesse de décomposition étant importante respectivement à 200 et 100°C [([5]), ([6])]. Nous avons essayé de mettre en évidence ces composés en traitant divers échantillons de sodium par de l'eau déminéralisée, dans un appareillage en verre de silice permettant le dosage des différentes formes du carbone dans le métal alcalin ([7]). Les gaz qui se dégagent lors de la minéralisation sont piégés dans de l'azote liquide, puis analysés par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

Résultats. — Les résultats, qui sont rassemblés dans le tableau, ont été obtenus à partir d'échantillons dont la masse était comprise entre 0,2 et 0,3 g. La quantité d'hydrocarbure libéré est exprimée en microgramme de carbone par gramme de sodium (10^{-6} C/Na).

Les analyses n° 1 et 2 ne diffèrent que par la vitesse de la minéralisation. Le sodium est de qualité nucléaire, filtré sous vide à 110°C sur un disque de verre fritté, cette technique étant classique au laboratoire ([8]). Une minéralisation rapide augmente sensiblement la quantité d'hydrocarbures libérés, notamment en C_2.

L'analyse n° 3 fait apparaître la présence de propène, propane et butane. Le sodium provient d'une expérience de transfert de carbone entre deux aciers XC38 et Z2CND 17-12, le gaz de couverture étant de l'argon (durée 50 h, température 650°C).

Le métal alcalin de la dernière analyse a été maintenu en contact d'une atmosphère de méthane pendant 50 h à 650°C, sous une pression d'environ 1,6 bar, dans une cellule en acier à ferrite, elle-même contenue dans un récipient en acier austénitique renfermant de l'argon. L'oxydation de l'acier constituant la première cellule est ainsi évitée, de même que la diffusion de l'azote atmosphérique vers le sodium. Le refroidissement a lieu le plus rapidement possible par trempe à l'eau dès la sortie du four. Neuf hydrocarbures sont alors présents dans les gaz libérés pendant la minéralisation. A notre connaissance, des hydrocarbures en C_3 et C_4 n'avaient jamais été mis en évidence par l'action de l'eau sur le sodium.

TABLEAU

Hydrocarbures libérés au cours de la minéralisation

(en parties par million de C/Na)

N°	Origine du sodium	Durée de l'opération	Hydrocarbures				
			CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	en C_3 et C_4
1	Na nucléaire filtré	10 mn	0,02	0,01	0,01	0,006	non détect ($< 0,001$)
2	Na nucléaire (id. n° 1)	5 s	0,06	0,20	0,13	0,10	$C_3 < 0,01$
3	Na en contact avec aciers à ferrite et austénitique	10 mn	0,04	0,60	0,30	0,02	C_3H_6 : 0,04 C_3H_8 : 0,02 C_4H_{10} : 0,01
4	Na en contact avec CH_4	10 mn	0,08	170	24	3	C_3H_6 - C_3H_8 C_4H_6 - C_4H_8 C_4H_{10} : 10^{-2} à 1 ppm

INTERPRÉTATION. — Le sodium, même filtré, contient des traces de métaux alcalino-terreux (Ca, Ba), de métaux légers (Al, Be) et de métaux de transition (Fe, Mn, Cr), à des niveaux de l'ordre de quelques parties par million. Ces métaux pourraient former des carbures capables de libérer divers hydrocarbures par l'action d'un acide ou d'une base, comme l'a montré Lebeau dès la fin du siècle dernier.

La contribution des métaux de transition devrait être faible si l'on considère leurs masses atomiques par rapport à celle du carbone, et la formule des composés (exemple $Cr_{23}C_6$). Par contre, elle est peut-être responsable de l'augmentation de la quantité de gaz dégagés lorsque la vitesse de minéralisation augmente. En effet, dans ce cas, la température dans le ballon passe d'environ 20-30°C à près de 100°C, ce qui pourrait augmenter la quantité de carbures décomposés (leur réactivité avec la soude est faible à la température ordinaire).

Le nombre et la quantité de gaz observés dans les deux dernières analyses ne peuvent cependant être expliqués par la présence d'impuretés carburigènes, même si la concentration de ces derniers augmente dans le sodium par suite du contact avec les aciers.

Le niveau faible et relativement constant du méthane libéré, moins de 0,1 partie par million même dans l'analyse n° 4, semble montrer que le sodium méthyle ne se forme pas à 650°C. Le dégagement observé aurait pour origine, à notre avis, des carbures tels Al_4C_3 et Be_2C. Durant son contact à haute température avec le méthane, le sodium aurait également pu dissoudre une certaine quantité de ce gaz.

Il est plus délicat de conclure pour le sodium éthyle car le dégagement d'éthane varie beaucoup selon les échantillons. On peut toutefois supposer que ce composé, moins stable thermiquement que le sodium méthyle *in vitro*, se comporte de façon analogue dans le sodium et ne se forme pas non plus à 650°C.

Les hydrocarbures saturés en C_3 et C_4 pourraient provenir non seulement de l'hydrolyse de carbures de métaux de transition, mais aussi de réactions de condensation entre les divers gaz puisque le sodium métallique catalyse de telles réactions dès la température ordinaire [9].

CONCLUSION. — Les nombreux hydrocarbures libérés pendant l'attaque par l'eau de sodium « carburé » proviendraient essentiellement de l'acétylure Na_2C_2, et à un degré moindre des carbures de métaux légers, alcalino-terreux et de transition. Le sodium méthyle ne se formerait pas dans le sodium liquide à 650°C et ne serait donc pas impliqué dans le phénomène de transfert du carbone.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) J. PELERIN (à paraître).
(2) B. R. GRUNDLY et A. N. HAMER, *T.R.G. Report*, 1227 (R), 1967.
(3) C. LUNER, H. M. FEDER et F.. A. CAFASSO, Argonne Nation. Lab., Report ANL 7520, Part 1, 1968, p. 455.
(4) D. L. JOHNSON, Report NAA-SR-8448, 1964.
(5) CAROTHERS COFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 588.
(6) CAROTHERS COFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 1254.
(7) J. PELERIN et A. HATTERER, *Anal. Chem. Acta*, 74, 1975, p. 212-215.
(8) G. TINELLI et E. CHANTREAUX, *Thèses*, Acad. Strasbourg-Mulhouse, 1972.
(9) DANKOV et KRASNOBAEVA, *J. Phys. Chem.*, U.R.S.S., 4, 1933, p. 346.

Laboratoire
de Chimie minérale appliquée,
École supérieure de Chimie
de Mulhouse,
68093 *Mulhouse Cedex;*
Service d'Analyse des Gaz
du C.N.R.S.,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de composés indoliques diastéréoisomères à partir d'azométhines et d'anhydrides homophtaliques. Préparation de dérivés hexadeshydro-yohimbaniques en une étape* [1]. Note (*) de **Marietta Haimova, Elena Stanoeva** et **Atanaska Dimitrova,** présentée par M. Marc Julia.

Des bases de Schiff du méthyl-1 indolecarboxaldéhyde-3 (**1**) et la dihydro-3.4 β-carboline (**5**) réagissent avec des anhydrides homophtaliques **2** en produisant des mélanges de carboxy-4 (indolyl-3')-3 alcoyl-2 dihydro-3.4 isoquinoléinones-1 (2 H) (**3**), respectivement de carboxy-14 hexadeshydro-yohimbanes **6** diastéréoisomères. Les configurations relatives de **3** et **6** ont été déterminées par ^{1}H RMN des esters méthyliques correspondants.

Schiff bases of 1-*methylindole*-3-*carboxaldehyde* (**1**) *and* 3,4-*dihydro*-β-*carboline* (**5**) *react with homophtalic anhydrides* **2** *to give diastereomeric mixtures of* 4-*carboxy*-3-(3'-*indolyl*)-2-*alkyl*-3,4-*dihydro*-1 (2 H)-*isoquinolinones* **3**, *resp.* 14-*carboxy-hexadehydroyohimbanes* **6**. *The relative configurations of* **3** *and* **6** *were established on the basis of* ^{1}H NMR-*spectra of the corresponding methyl esters.*

Récemment nous avons publié les résultats de nos recherches sur la réaction d'azométhines acycliques et cycliques avec des isochromanediones-1.3 (anhydrides homophtaliques), comme méthode de synthèse des (±)-*trans*-carboxy-4 aryl-3 dihydro-3.4 isoquinoléinones-1 (2 H), respectivement des (±)-*cis*-carboxy-13 oxoberbines-8 [2]. Dans la présente Note nous donnons les premiers résultats de nos recherches sur la même réaction quand l'azométhine contient un cycle indolique [3].

Des bases de Schiff, préparées à partir de méthyl-1 indole-carboxaldéhyde-3 et d'amines aliphatiques variées **1**, réagissent avec l'anhydride homophtalique (**2** *a*) (ébullition dans le benzène). Les mélanges des acides obtenus **3** *a-d* (R^2 = H) ont été transformés quantitativement en esters méthyliques au moyen du diazométhane et séparés ensuite par chromatographie sur colonne de gel de silice (phase mobile hexane-éther en proportions variées). On a ainsi isolé les (±)-méthoxycarbonyl-4 alcoyl-2 (méthyl-1' indolyl-3')-3 dihydro-3.4 isoquinoléinones-1 (2 H) diastéréoisomères correspondantes [*trans*- et *cis*-**3** *a-d*; $R^2 = CH_3$ (tableaux I et II)]. Une absence de stéréosélectivité a été aussi observée récemment dans la réaction analogue des aldimines ou cétimines avec l'anhydride homophtalique produisant des carboxy-4 dihydro-3.4 isoquinoléinones-1 (2 H) disubstituées-2.3 [4].

La dihydro-3.4 β-carboline (**5**) réagit avec les isochromanediones-1.3 **2** *a* et **2** *b* (dichloroéthane, température ambiante). Ainsi on a obtenu les acides **6** *a* et **6** *b*, **7** *b* (R^2 = H) respectivement, que l'on a séparés sous forme d'esters méthyliques (chromatographie sur colonne de gel de silice; hexane-acétate d'éthyle). La carboline **5** et l'anhydride **1** *a* ont donné *trans*-**6** *a* ($R^2 = CH_3$; rdt 12 %) et *cis*-**6** *a* ($R^2 = CH_3$; rdt 41 %). La même réaction effectuée à partir des produits **5** et **2** *b* a donné *cis*-**6** *b* ($R^2 = CH_3$; rdt 55 %) et une petite quantité de **7** *b* ($R^2 = CH_3$; rdt 5 %). Ceci constitue une nouvelle voie d'accès en une étape aux composés à squelette yohimbanique carboxylés sur le C-14.

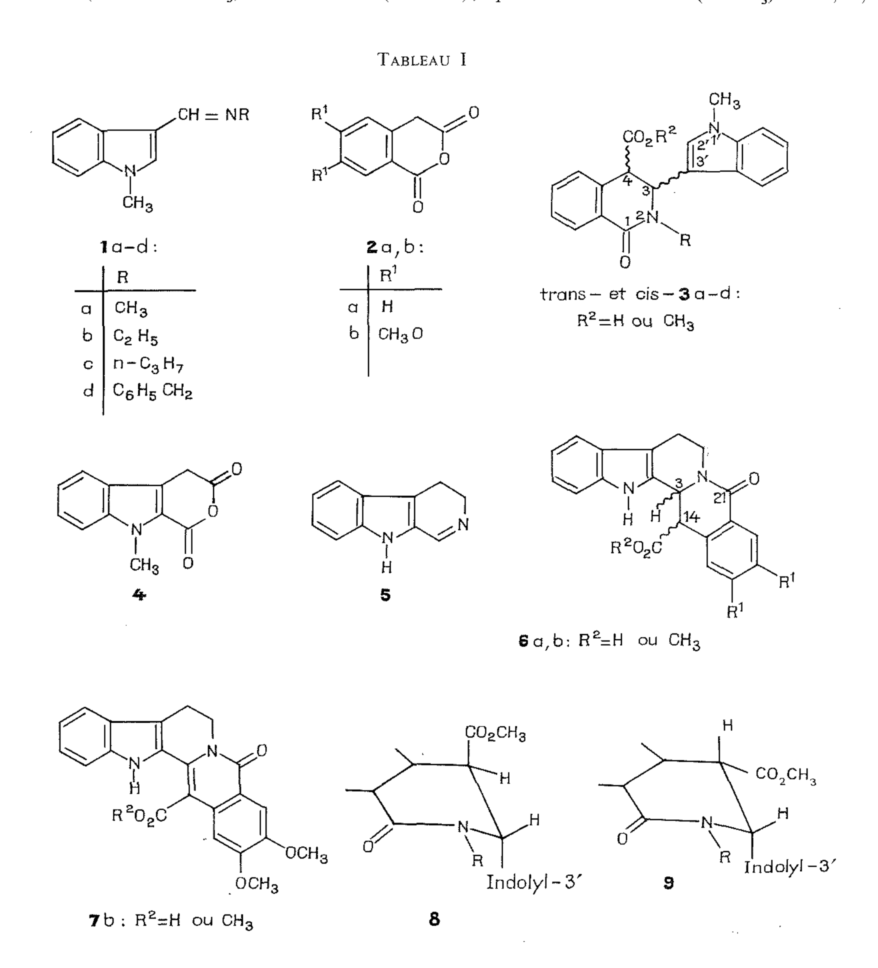
(±)-*trans*-méthoxycarbonyl-14 hexadeshydro-15.16.17.18.19.20 yohimbanone-21 (*trans*-**6** *a*, $R^2 = CH_3$) : F 220-221° (éthanol); spectre de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, DMSO) : δ 3,80 (s, 3, CO_2CH_3), 4,50 (d, 1, $J_{3,14}$ 6 Hz), 5,46 (d, 1, $J_{3,14}$ 6 Hz, H-3), 2,90 et 4,90 (m, 3 et m, 1, NCH_2CH_2), 6,8-8,1 (m, 8 H), 10,14 (s, 1, NH). Spectre de masse M/*e* = 346 (M^+).

(±)-*cis*-méthoxycarbonyl-14 hexadeshydro-15.16.17.18.19.20 yohimbanone-21 (*cis*-**6** *a*, $R^2 = CH_3$) : F 245-246° (éthanol); spectre de ^{1}H RMN ($CDCl_3$, DMSO) : δ 3,21 (s, 3, CO_2CH_3), 4,62 (d, 1, $J_{3,14}$ 4,5 Hz, H-14), 5,30 (d, 1, $J_{3,14}$ 4,5 Hz, H-3), 2,97 et 5,12 (m, 3 et m, 1, NCH_2CH_2), 7,0-8,0 et 8,2 (m, 8 H). Spectre de masse M/*e* = 346 (M^+).

(±)-*cis*-méthoxycarbonyl-14 diméthoxy-17.18 hexadeshydro-15.16.17.18.19.20 yohimbanone-21 (*cis*-**6** *b*, $R^2 = CH_3$) : F 217-218° (éthanol); spectre de ^1H RMN ($CDCl_3$, DMSO) : δ 3,23 (s, 3, CO_2CH_3), 4,51 (d, 1, $J_{3,14}$ 4,5 Hz, H-14), 5,20 (d, 1, $J_{3,14}$ 4,5 Hz, H-3), 2,90 et 5,10 (m, 3 et m, 1, NCH_2CH_2), 6,78 et 7,67 (s, 2, H-16 et H-19), 7,0-7,6 (m, 4 H), 10,48 (s, 1, NH). Spectre de masse M/*e* = 406 (M^+).

Méthoxycarbonyl-14 diméthoxy-17.18 octadeshydro-3.14.15.16.17.18.19.20 yohimbanone-21 (**7** *b*, $R^2 = CH_3$) : F 285-286° (éthanol); spectre de ^1H RMN ($CDCl_3$) : δ 3,92,

TABLEAU I



3,98 et 4,02 (s, 9, 3 CH_3O), 3,09 et 4,52 (m, 2 et m, 2, NCH_2CH_2), 6,75 et 7,81 (s, 2, H-16 et H-19), 7,0-7,8 (m, 4 H), 9,12 (s, 1, NH). Spectre de masse M/*e* = 404 (M^+).

Les configurations relatives de tous les produits nouveaux décrits, ainsi que les conformations privilégiées de **3** ($R^2 = CH_3$) ont été établies sur la base des spectres de RMN des composés étudiés, ainsi que par comparaison avec des composés modèles. Conformément à [(5), (6), (7)] on a attribué la configuration *trans* dans chaque paire des diastéréoisomères **3** ($R^2 = CH_3$) à l'isomère dont le signal des protons du groupe méthoxycarbonyle apparaît

TABLEAU II

*Trans- et cis-***3** ([a])

	N^2-R	$N^{1'}$-CH_3	CO_2CH_3	H-4	H-3	$J_{3,4}$	H-2′	H aromatiques	H-8′	F ([b])	Rdt (%)
Trans-**3** *a*	3,20 s	3,51 s	3,67 s	4,11 d	5,59 d	1,0	6,50 s	7,0-7,8 m (7 H)	8,18 m	179-181°	51
Cis-**3** *a* ([c])	3,03 s	3,42 s	3,52 s	4,68 d	5,36 d	6,0	6,45 s	7,0-7,3 m (3 H) 7,3-7,6 m (4 H)	8,24 m	133-135°	7
Trans-**3** *b*	1,26 t (CH_3) 3,08 m 4,25 m (CH_2)	3,51 s	3,68 s	4,15 d	5,66 d	1,5	6,52 s	7,0-7,8 m (7 H)	8,20 m	193-194,5°	40
Cis-**3** *b*	1,25 t (CH_3) 3,12 m 4,00 m (CH_2)	3,48 s	3,55 s	4,70 d	5,48 d	5,7	6,50 s	7,0-7,3 m (3 H) 7,3-7,8 m (4 H)	8,28 m	172-175°	18
Trans-**3** c	0,90 t (CH_3) 1,70 m (CH_2) 2,86 m 4,02 m (CH_2)	3,48 s	3,68 s	4,12 d	5,62 d	1,0	6,48 s	6,8-7,8 m (7 H)	8,20 m	191-192°	40
Cis-**3** *c*	0,95 t (CH_3) 1,75 m (CH_2) 2,88 m 4,00 m (CH_2)	3,46 s	3,51 s	4,72 d	5,42 d	5,7	6,47 s	7,0-7,3 m (3 H) 7,3-7,7 m (4 H)	8,27 m	129-131°	6
Trans-**3** *d* ([c])	3,66 d (J 14,6) 5,64 d (CH_2)	3,51 s	3,31 s	4,00 d	5,40 d	1,0	6,43 s	6,8-7,6 m (12 H)	8,20 m	225-227°	22
Cis-**3** *d* ([c])	3,63 d (J 14,5) 5,50 d (CH_2)	3,48 s	3,30 s	4,50 d	5,26 d	6,0	6,37 s	6,8-7,6 m (12 H)	8,26 m	159-161°	15

([a]) ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 80 MHz), les déplacements chimiques en $\delta.10^{-6}$/TMS; J en Hertz.

([b]) *Trans*- et *cis*-**3** ($R^2 = CH_3$) recristallisés dans l'éthanol.

([c]) ^{1}H RMN, 100 MHz.

à champ plus faible, tandis que le signal de son H-4 apparaît à champ plus fort. On a attribué à *trans*-**3** ($J_{3,4}$ 1-1,5 Hz) la conformation privilégiée **8**, characterisée par la position dipseudoaxiale des substituants, et la conformation **9** à *cis*-**3** ($J_{3,4}$ 5,7-6,0 Hz), avec un substituant pseudoaxial en position 3. Il est intéressant de noter qu'uniquement dans le cas de la paire *trans*- et *cis*-**3** *d* les protons de CO_2CH_3 ont le même déplacement chimique. Cela est dû probablement à l'influence de N^2-$CH_2C_6H_5$ sur les protons du groupe méthoxycarbonyle dans *trans*-**3** *d*, qui donne la même valeur aux signaux de ce groupe dans les deux diastéréoisomères. Nous avons observé le même phénomène dans les spectres des (±)-*trans*-méthoxycarbonyl-4 benzyl-2 phényl-3 dihydro-3.4 isoquinoléinones-1 (2 H) ([8]) où le signal des protons de CO_2CH_3 apparaît aussi à champ plus fort (δ voisin de 3,30).

La configuration *cis* des protons en position 3 et 14 a été attribuée aux diastéréoisomères **6** ($R^2 = CH_3$) dont les signaux des protons du groupe CO_2CH_3 se trouvent à champ plus fort et dont les constantes de couplage $J_{3,14}$ sont plus faibles. Comme base de comparaison nous avons utilisé les spectres des méthoxycarbonyl-13 oxoberbines-8 diastéréoisomères, qui possèdent une structure analogue [([2]), ([4])].

Les points des fusion ne sont pas corrigés, les analyses élémentaires et les spectres infrarouges des composés nouvellement décrits s'accordent aux structures proposées.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

([1]) Un résumé de ce travail est inclus dans les matériaux du VI[e] Congrès international de Chimie des Hétérocycles. Téhéran, juillet, 1977.

([2]) M. A. Haimova, N. M. Mollov, S. C. Ivanova, A. I. Dimitrova et V. I. Ognianov, *Tetrahedron*, 33, 1977, p. 331.

([3]) Les résultats de nos recherches sur la réaction de la méthyl-9 indolo [2.3-c] pyrannedione-1.3 (**4**) et des bases de Schiff seront publiés séparément.

([4]) M. Cushman, J. Gentry et F. W. Dekow, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 1111.

([5]) M. Haimova, S. Novkova, S. Spassov et B. Kurtev, Communications of the Department of Chemistry, *Bulg. Acad. Sc.*, 4, 1971, p. 551; C.A. 77, 1972, 61758 q.

([6]) M. Haimova, E. Stanoeva, S. Ivanova, M. Palamareva et S. Spassov, Communication of the Department of Chemistry, *Bulg. Acad. Sc.*, 10, 1977 (en cours de publication).

([7]) M. A. Haimova, S, L. Spassov, S. I. Novkova, M. D. Palamareva et B. J. Kurtev, *Chem. Ber.*, 104, 1971, p. 2601.

([8]) M. Haimova, résultats pas encore publiés.

Université de Sofia,
Faculté de Chimie,
1, bul. Anton-Ivanov.
Sofia 1126, Bulgarie.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Phénomènes thermiques et structures dissipatives.* Note (*) de **Christian Vidal, Patrick De Kepper, Alain Noyau** et **Adolphe Pacault,** Correspondant de l'Académie.

Un réacteur continu, à coefficient d'échange thermique variable, a été mis au point en vue d'une étude systématique du rôle joué par la température dans les réactions chimiques oscillantes de Briggs-Rauscher et Belousov-Zhabotinskii. L'expérience montre que, dans ces deux réactions, l'existence d'oscillations ne peut être attribuée à des effets thermiques.

Experimental proof is given that the dynamic behaviour of the oscillating reactions of Briggs-Rauscher and Belousov-Zhabotinskii, performed in continuous stirred tank reactors, is not governed by thermic phenomena, as is the case with oscillations sometimes observed in chemical engineering.

La thermodynamique des processus irréversibles prévoit que l'apparition de structures dissipatives ([1]) est liée à un éloignement suffisant de l'état d'équilibre. L'étude quantitative de telles structures implique donc que l'écart à l'équilibre nécessaire à leur maintien soit conservé de manière permanente. S'agissant de systèmes chimiques, ce résultat est obtenu par la mise en œuvre de flux [([2]), ([3])]. Du reste, on sait que le type de phénomènes, désigné de nos jours sous le nom de *structure dissipative*, est bien connu en génie chimique, comme en témoigne une abondante littérature ([4]).

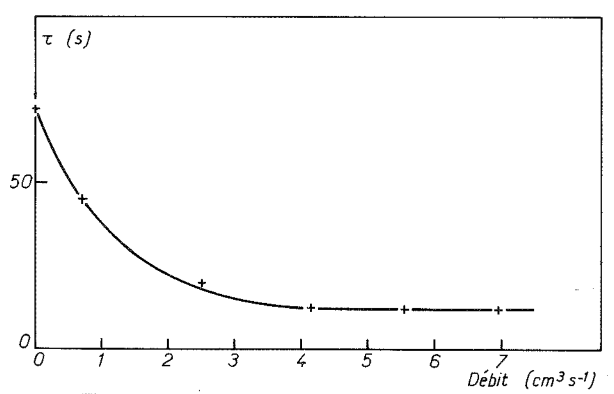


Fig. 1. — Variation du temps de relaxation thermique τ du réacteur en fonction du débit dans la spirale.

Les réactions, aujourd'hui très étudiées, de Bray et de Belousov-Zhabotinskii ([2]) offrent l'intérêt de fournir une modélisation expérimentale commode de problèmes complexes comme, par exemple, celui de la glycolyse en biologie. Ceci suppose, cependant, que les phénomènes thermiques ne jouent aucun rôle important dans leur déroulement, auquel cas les structures dissipatives correspondantes ne se distingueraient en rien de celles rencontrées en génie chimique. Pourtant des variations de température, d'amplitude certes limitée, ont été relevées ([5]), démontrant que ces réactions ne sont pas athermiques. Aussi convient-il de préciser l'influence des échanges de chaleur sur les structures qu'elles engendrent. Cette Note expose les résultats obtenus à ce propos au cours de l'étude des réactions de Briggs-Rauscher (dérivée de celle de Bray) et de Belousov-Zhabotinskii.

Pour mener à bien ce travail, deux éléments supplémentaires ont été placés à l'intérieur du réacteur déjà décrit par ailleurs ([3]) :

— *un thermocouple* « Chromel-Alumel », dont un pont et un détecteur de zéro permettent de mesurer la tension. La température est ainsi déterminée avec une précision relative de l'ordre du millième de degré;

— *une spirale* en or, parcourue par le liquide du thermostat dans lequel est plongé le réacteur. Une pompe de circulation munie d'une vanne permet de faire varier le débit de liquide dans la spirale.

L'adjonction de cette spirale a pour objet de modifier de façon importante et réglable le coefficient d'échange thermique du réacteur. L'or a été choisi en raison de sa bonne conductibilité thermique et de son inertie chimique. Du point de vue dynamique, le réacteur est caractérisé par un temps de relaxation thermique τ, variable suivant le débit de liquide à travers la spirale. Les conditions expérimentales adoptées conduisent au résultat présenté sur la figure 1. On constate que le temps de relaxation propre du réacteur en « Pyrex » (débit nul) peut aisément être divisé par six. Il est ainsi possible d'étudier l'influence des échanges de chaleur sur une réaction chimique périodique.

Trois variables ont été mesurées pour caractériser l'oscillation chimique : amplitudes de variation de la température $\Delta\theta$ et du potentiel redox ΔE, et période p. En modifiant la contrainte échange de chaleur, toutes les expériences réalisées conduisent aux mêmes

TABLEAU I

Réaction de Briggs-Rauscher

T (°C)	20,77	21,98	24,67	26,18
Δθ (°C)	0,105	0,11	0,09	0,12
	0,065	0,07	0,07	0,065
ΔE (mV)	177	177	177	177
	177	177	177	177
p (*s*)	99	97,5	113,5	288
	101	99,0	115,0	288

$[KIO_3]_0 = 0{,}047$ M; $[H_2O_2]_0 = 0{,}17$ M; $[CH_2(COOH)_2]_0 = 0{,}05$ M; $[HClO_4]_0 = 0{,}057$ M; $[MnSO_4]_0 = 0{,}004$ M; temps de renouvellement : 212 s; temps de relaxation thermique : 1re ligne 72 s; 2e ligne 12 s.

TABLEAU II

Réaction de Belousov-Zhabotinskii

T (°C)	38,28	39,63	42,79	49,87
Δθ (°C)	0,045	0,047 5	0,045	0,030
	0,015	0,020	0,022 5	0,017 5
ΔE (mV)	125	145	168	127
	140	144	172	125
p (s)	312	260	168	84
	324	275	172	84

$[KBrO_3]_0 = 0{,}005$ M; $[CH_2(COOH)_2] = 0{,}02$ M; $[Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0{,}001$ M; $[H_2SO_4]_0 = 1{,}5$ M; temps de renouvellement : 228 s; temps de relaxation thermique : 1re ligne 72 s; 2e ligne 12 s.

observations, dont les tableaux I et II donnent un exemple pour différentes valeurs de la température moyenne T dans le réacteur.

Lorsque, pour une température T du réacteur, le temps de relaxation thermique du réacteur passe de 72 à 12 s, l'amplitude des oscillations de température est divisée par un facteur compris entre 1,5 et 3. En revanche on ne relève pas de variation significative, ni de l'amplitude des oscillations du potentiel redox, ni de la période. Or, si les oscillations étaient d'origine thermique, une modification importante du paramètre $\Delta\theta$ devrait entraîner un changement appréciable de leurs caractéristiques, et notamment de la période. Les figures 2 et 3 — obtenues dans les mêmes conditions opératoires que les tableaux I et II qu'elles complètent —, confirment qu'il n'en est rien, et ceci quelle que soit la valeur de $\Delta\theta$ considérée. De même, la forme des oscillogrammes de potentiel reste inchangée.

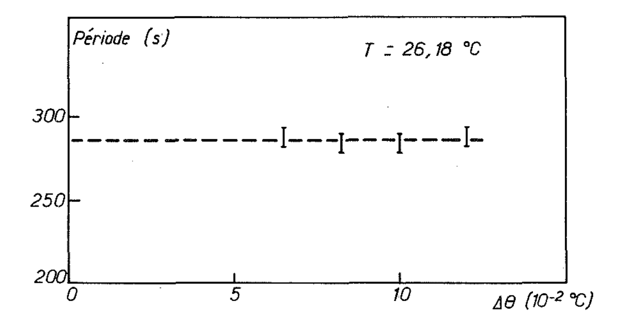


Fig. 2. — Réaction de Briggs-Rauscher (conditions du tableau I).

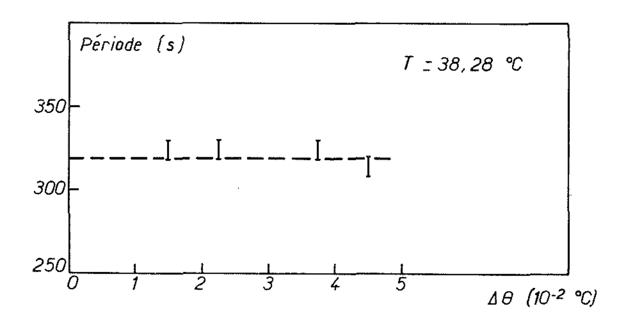


Fig. 3. — Réaction de Belousov-Zhabotinskii (conditions du tableau II).

Nous avons vérifié que l'amplitude des oscillations de température relevée à débit nul dans la spirale est pratiquement l'amplitude maximale résultant de la seule réaction chimique. Ceci revient à dire que les échanges thermiques sont négligeables, dans les conditions choisies, lorsque la spirale est inactive. Cette constatation est fondamentale dans la mesure où elle montre que les modifications du paramètre $\Delta\theta$ obtenues au cours de l'expérimentation sont importantes en valeur relative. Certes, un appareillage plus perfectionné encore permettrait d'obtenir des valeurs de $\Delta\theta$ plus faibles. Cependant, dès lors qu'une division de ce paramètre par un facteur 3 est sans influence sur les oscillations, on est en droit de conclure que ces dernières ne sont pas d'origine thermique.

Ces résultats étayent donc ce qui, en tout état de cause, restait jusqu'à maintenant une simple hypothèse. Il reste à préciser leur signification au niveau de l'analyse mathématique des phénomènes, travail qui est actuellement en cours.

(*) Séance du 10 octobre 1977.

(1) P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE, *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, 1971.

(2) A. PACAULT, P. DE KEPPER, P. HANUSSE, C. VIDAL et J. BOISSONADE, *Acc. Chem. Res.*, 9, 1976, p. 438.

(3) A. PACAULT, P. DE KEPPER et P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 157; A. PACAULT, P. DE KEPPER, P. HANUSSE et A. ROSSI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

(4) R. A. SCHMITZ, *Adv. Chem.*, série 148, 1975, p. 157.

(5) I. MATSUZAKI, J. H. WOODSON et H. A. LIEBHAFSKY, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 3317; D. JANJIC, P. STROOT et U. BURGER, *Helv. Chim. Acta*, 56, 1974, p. 266; A. PACAULT, P. DE KEPPER et P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 157.

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Domaine universitaire,
33405 *Talence Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Oxydation du nitrure de titane par l'oxygène : comportement du nitrure* $TiN_{0,95}$ *pulvérulent*. Note (*) de **Pierre Lefort, Jean Desmaison** et **Michel Billy,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'oxydation du nitrure $TiN_{0,95}$ pulvérulent dans l'oxygène à la pression de 400 Torr est régie, dans l'intervalle 700-850°C, par un processus de diffusion de l'oxygène à travers la couche compacte de rutile, avec une énergie d'activation de 43 kcal/mole. Le régime cinétique est perturbé au-delà de 850°C par la formation d'une couche d'oxyde feuilletée.

The oxidation of powdered titanium nitride $TiN_{0.95}$ (50 < ∅ < 63 µm) *in oxygen at a pressure of* 400 *Torr begins at* 550°C. *For temperatures between* 700 *and* 850°C *the reaction is mainly governed by diffusion of oxygen through the compact rutile scale with an activation energy of about* 43 kcal/mole. *Above* 850°C *the oxide scale shows an original layered structure which alters the kinetic law.*

Il est généralement admis que le nitrure de titane s'oxyde avec formation de rutile dès 600°C. Les quelques études cinétiques consacrées à l'oxydation font état d'une loi de type parabolique simple [(1), (2)] ou complète [(3), (4)], avec une énergie d'activation de l'ordre de 46 kcal/mole; mais elles ne permettent que d'ébaucher un mécanisme de réaction.

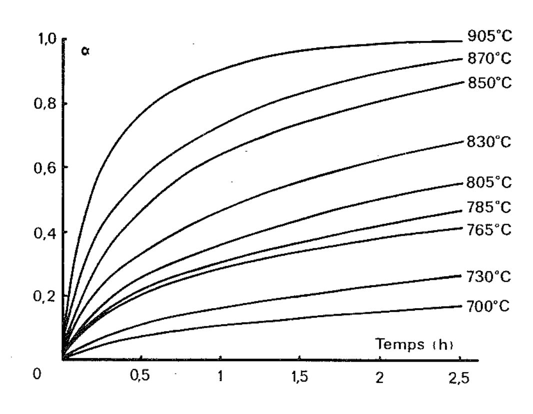


Fig. 1. — Oxydation (P_{O_2} = 400 Torr) du nitrure pulvérulent $TiN_{0,95}$.

Nous avons cherché à préciser cette question sur l'exemple d'un nitrure pulvérulent, dont les principales caractéristiques sont rapportées au tableau ci-joint, préparé par nitruration du titane (« Alpha-Ventron » 3 N) à 1 300°C pendant 3 jours. La réaction d'oxydation a été suivie à l'aide d'une thermobalance enregistreuse à partir de prises d'essai de 36 mg.

TABLEAU

Composition chimique	Granulométrie (µm)	Paramètre de maille (Å)	Masse volumique expérimentale (g/cm³)	Masse volumique calculée (g/cm³)
$TiN_{0,95}$	50 < ∅ < 63	4,238	5,28	5,34

Sous une pression d'oxygène de 400 Torr, le nitrure $TiN_{0,95}$ commence à s'oxyder dès 550°C mais la réaction ne devient sensible qu'à partir de 700°C, comme le montre le réseau d'isothermes de la figure 1.

Les courbes cinétiques, qui sont d'allure parabolique, sont superposables par affinité ([5]) jusqu'à un degré d'avancement $\alpha = 0{,}9$ dans le domaine de températures 700-830°C; l'énergie d'activation calculée sur la base du rapport d'affinité est égale à 44 ± 6 kcal/mole, l'incertitude correspondant à l'intervalle de confiance au seuil de probabilité de 95 %. Cette valeur est identique à celle obtenue à partir des vitesses instantanées ($v_i = d\alpha/dt$) à degré d'avancement constant ([5]).

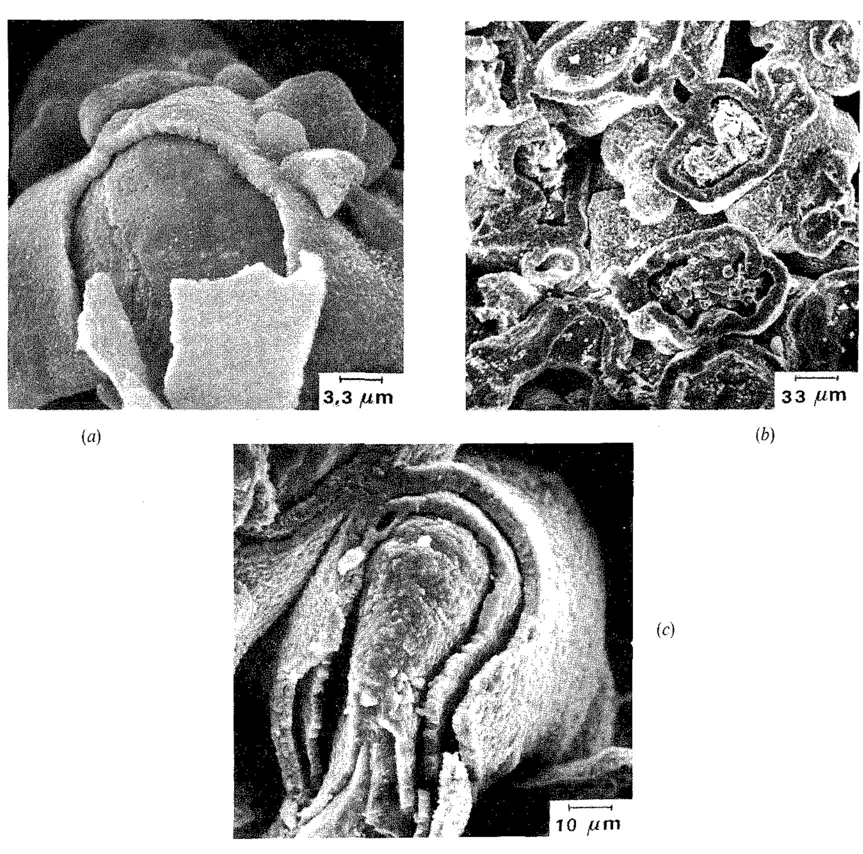


Fig. 2. – Nitrure pulvérulent partiellement oxydé sous 400 Torr.
(*a*) T = 800°C; (*b*) T = 800°C; (*c*) T = 920°C.

L'influence de la pression d'oxygène, étudiée à 800°C entre 12,5 et 400 Torr, est très faible, même dans l'intervalle où elle est le plus sensible, aux pressions inférieures à 100 Torr.

L'analyse radiocristallographique montre que l'oxyde blanc formé correspond à la variété rutile de l'oxyde TiO_2, quels que soient le degré d'avancement, la température ou la pression. Les grains, observés au microscope à balayage, s'entourent d'une gangue compacte d'oxyde et se collent entre eux par frittage (*fig*. 2, *a* et *b*). L'adhérence de l'oxyde n'est pas très

bonne car des décollements se produisent au cours du refroidissement. A partir de 850°C, la couche d'oxyde devient feuilletée (*fig.* 2, *c*). On notera la corrélation entre l'apparition des feuillets et l'absence d'affinité des isothermes correspondantes avec celles obtenues aux températures inférieures. La formation des feuillets crée donc une perturbation du régime cinétique.

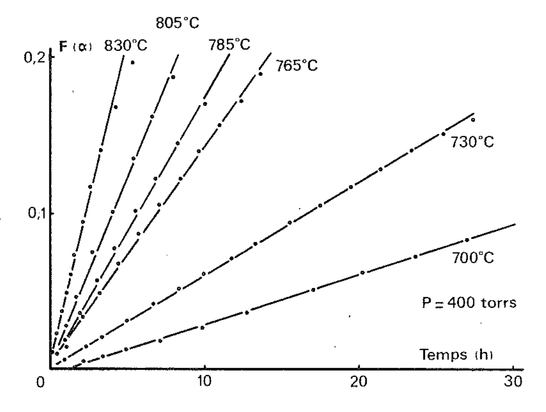


Fig. 3. — Transformées des isothermes d'oxydation en régime diffusionnel.

L'ensemble de ces résultats suggère que le processus régulateur de la réaction est unique et identique à lui-même aux températures inférieures à 850°C (5). Ce processus correspond à la diffusion dans la couche protectrice d'oxyde, comme le montrent les transformées linéaires (cf. *fig.* 3) obtenues dans l'intervalle 700-830°C en utilisant l'expression (6) :

$$F(\alpha)=\frac{\Delta}{\Delta-1}-(1-\alpha)^{2/3}-\frac{1}{\Delta-1}(1+(\Delta-1)\alpha)^{2/3}=K\,t$$

établie en considérant que chaque grain, supposé sphérique, s'entoure d'un revêtement compact d'oxyde, traversé par un courant de diffusion obéissant à la loi de Fick; le symbole Δ représente le coefficient d'expansion de Pilling et Bedworth ($\Delta=1{,}75$). On trouve que les constantes K obéissent à la loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation

$$E=42\pm6\ \text{kcal/mole}.$$

Une telle valeur est très voisine de celles déjà rapportées dans la littérature [(1), (3), (4)]. Elle est par ailleurs comparable à celle obtenue (entre 43 et 49 kcal/mole) pour l'oxydation du carbure de titane TiC (7) dont la loi cinétique est aussi de type parabolique. La comparaison avec l'oxydation du métal est plus délicate car les résultats sont très dispersés et la cinétique d'attaque parabolique résulte de l'effet cumulé de la diffusion d'une espèce diffusante prédominante à travers la couche oxydée (l'oxygène à $T<900°C$) et de la diffusion de l'oxygène en solution solide dans le titane (8).

Étant donné la similitude des résultats dans le cas du nitrure et du carbure, il ne semble pas que la dissolution possible de l'oxygène dans le substrat ou l'élimination de l'azote et du carbone soient les facteurs limitants [(3), (4), (7)]. Il s'agirait plutôt de la diffusion du titane ou de l'oxygène à travers la couche de rutile par l'intermédiaire des cations interstitiels ou des lacunes anioniques que contient ce semi-conducteur de type *n*. En l'absence d'une influence

de la pression qui ne permet pas de trancher [celle-ci doit (5) être très faible dans les deux cas], remarquons que le coefficient d'auto-diffusion du titane dans du rutile monocristallin est de 10 à 20 fois supérieur à celui de l'oxygène (8). La contribution du métal devrait donc être très importante dans l'hypothèse d'une diffusion réticulaire à travers la couche oxydée; ainsi s'expliquerait la présence souvent observée d'une cavité au centre des grains en fin d'oxydation. Toutefois, la contribution d'une diffusion centripète de l'oxygène ne saurait être écartée puisqu'une détermination récente (8) du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène à travers la couche polycristalline de rutile formée sur le titane a montré que ce coefficient

$$D_{(cm^2.s^{-1})} = 1{,}42 \,.\, 10^{-2} \exp - 45\,080/RT \qquad (700 < T < 850°C)$$

est environ 10^4 fois plus élevé que celui dans le rutile monocristallin en raison de l'intervention de courts-circuits de diffusion. Un tel résultat s'accorde avec le fait que, dans le cas de l'oxydation du titane ou du carbure de titane, on observe habituellement une diffusion préférentielle de l'oxygène à travers la couche de rutile au-dessous de 900°C, la situation étant inversée aux températures supérieures.

Si l'on remarque enfin l'analogie entre les énergies d'activation trouvées plus haut et celle calculée par Feldman et coll. (~45 kcal/mole), il convient de conclure que la cinétique d'oxydation du nitrure de titane $TiN_{0,95}$ dans le domaine de température exploré résulte de la diffusion prédominante de l'oxygène à travers la couche de rutile formée à l'interface interne.

(*) Séance du 10 octobre 1977.

(1) M. L. PEARCE et C. BASCH, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 1969, p. 496.

(2) A. TOFIGHI, A. LEBUGLE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 17.

(3) A. MUNSTER et G. SCHLAMP, *Zh. Physik. Chem.*, Frankfurt, 13, 1957, p. 59; *Ibid.*, 13, 1957, p. 76; *Proc. 14th-16th Int. Congr. Pure and Applied Chemistry*, Paris, 1955-1957, Butterworth, London, 1958, p. 691.

(4) A. MUNSTER, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 807.

(5) P. BARRET, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1973.

(6) M. BILLY et G. VALENSI, *Proc. of the 6th C.I.T.C.E.*, Butterworth, London, 1955, p. 371; *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 832.

(7) M. REICHLE et J. J. NICKL, *J. Less-Common Met.*, 27, 1972, p. 213.

(8) R. FELDMAN, M. DECHAMPS et P. LEHR, *Mét., Corros., Ind.*, 52, n° 617, 1977, p. 1; n° 619, p. 105 et n° 620, p. 140.

Laboratoire de Chimie minérale
et Cinétique hétérogène,
E.R.A. 539 *du C.N.R.S.,*
U.E.R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87060 *Limoges Cedex.*

CATALYSE. — *Contribution à l'étude par spectroscopie photoélectronique des catalyseurs cobalt-molybdène sulfurés non supportés.* Note (*) de **Guy Delvaux, Paul Grange** et **Bernard Delmon,** présentée par M. Paul Laffitte.

On a mesuré, par spectroscopie photo-électronique (XPS), les énergies de liaison dans des catalyseurs cobalt-molybdène sulfurés non supportés ayant travaillé catalytiquement. On observe une augmentation de l'énergie de liaison des niveaux Mo 3 $d_{5/2}$, Mo 3 $d_{3/2}$, S 2 $p_{3/2}$ et S 2 $p_{1/2}$ dans le domaine des basses concentrations en cobalt, et une diminution dans le domaine de plus haute concentration, où la synergie catalytique se manifeste.

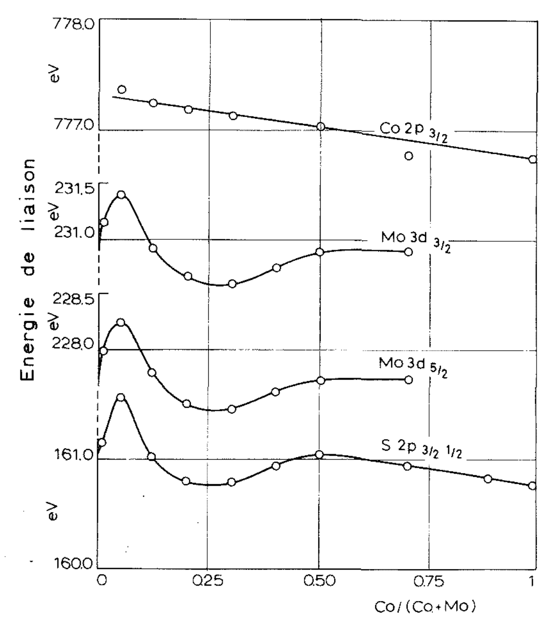
XPS measurements have been made on unsupported, fully sulfided, cobalt molybdenum catalysts, which had previously worked catalytically until steady activity. In the low cobalt concentration range (Co/(Co + Mo) < 0.05), *where no significant enhancement of the catalytic activity is observed, there is an increase of the binding energy of the* Mo 3 $d_{5/2}$, Mo 3 $d_{3/2}$, S 2 $p_{3/2}$ *and* S 2 $p_{1/2}$ *levels. This increase is interpreted in conformity with other observations by a substitution of cobalt in the* MoS_2 *lattice. In the range of concentration where the catalysts exhibit a strong synergy between cobalt and molybdenum* (Co/(Co + Mo) ≃ 0.20-0.30), *the binding energy of the same levels decreases, suggesting that the active site is a reduced* MoS_2 *surface species.*

Une série de catalyseurs d'hydrodésulfuration dont la composition atomique $r = Co/(Co + Mo)$ varie de 0 à 1 a été étudiée par spectroscopie photoélectronique (ESCA-XPS).

Les échantillons, complètement sulfurés, non supportés, ont été préparés par la méthode dite de « comacération » ([1]) et ont subi un traitement ultérieur à 400°C sous H_2S. Avant l'étude par ESCA, chaque catalyseur a travaillé sous pression atmosphérique en présence d'une charge synthétique constituée de thiophène, cyclohexane et cyclohexène ([2]), jusqu'à ce que l'activité catalytique se stabilise (20 h). En fin de réaction, les catalyseurs ont été conditionnés sous vide et transférés dans le spectromètre en évitant tout contact avec l'air. L'appareil ESCA (« ESCA 2, Vacuum Generators ») est muni d'une boîte à gant fixée à la chambre de préparation permettant d'introduire et de manipuler les échantillons sous atmosphère d'azote sec.

Le rayonnement excitateur était la radiation $K\alpha_{1/2}$ de l'aluminium ($h\nu = 1\,486{,}6$ eV). L'analyseur électrostatique a une énergie fixe de 90 eV. Un accumulateur (« Tracor Northern NS 560 ») permet d'améliorer le rapport signal/bruit de fond. La référence utilisée était le niveau 4 $f_{7/2}$ de l'or (E.L. = 82,8 eV) déposé par évaporation. Pour s'assurer que l'échantillon n'était pas modifié par le dépôt d'or, les spectres ont été pris avant et après évaporation. Les niveaux enregistrés étaient S 2 s et S 2 $p_{3/2}$ et S 2 $p_{1/2}$ pour le soufre, Mo 3 $d_{3/2}$ et Mo 3 $d_{5/2}$ pour le molybdène, Co 2 $p_{3/2}$ et Co 2 $p_{1/2}$ pour le cobalt et Au 4 $f_{7/2}$ pour l'or. Le minimum de contraintes a été imposé pour la déconvolution des spectres par ordinateur. Vu que le rayonnement excitateur n'est pas monochromatique, tous les pics ont une forme gaussienne. C'est la seule contrainte imposée aux pics de molybdène. Pour le soufre et l'or, les contraintes supplémentaires étaient un écart de 1,4 eV entre les niveaux 2 $p_{1/2}$ et 2 $p_{3/2}$ de la raie du soufre partiellement résolue et de 3,7 eV entre Au 4 $f_{5/2}$ et Au 4 $f_{7/2}$. Pour les pics du cobalt, il était imposé que les largeurs à mi-hauteur des pics principaux 2 $p_{1/2}$ et 2 $p_{3/2}$ soient égales et que la largeur à mi-hauteur du deuxième satellite vaille 1,44 fois celle du premier satellite. En outre, on imposait un écart fixe entre les deux satellites (6,46 eV pour les satellites de Co 2 $p_{1/2}$ et 6,16 eV pour ceux de Co 2 $p_{3/2}$).

Aucune raie n'a été observée aux énergies de liaison caractéristiques du niveau $2p$ du soufre à l'état de sulfate [3]. On peut, dès lors, en conclure que le transfert du catalyseur n'a entraîné aucune oxydation superficielle. On n'observe pas d'élargissement des raies après dépôt d'or. De plus, l'interdistance entre les différents pics n'a pas été modifiée. On peut donc admettre que le dépôt d'or n'a pas perturbé sensiblement la surface des catalyseurs.



Les valeurs des énergies de liaison des niveaux précités, en fonction du rapport atomique r, sont portées dans la figure. Les valeurs obtenues se situent dans le domaine des énergies de liaison mentionnées par divers auteurs [(4), (5), (6)], compte tenu de la valeur attribuée à la raie Au $4f_{7/2}$.

On observe une diminution quasi linéaire de l'énergie de liaison du niveau Co $2p_{3/2}$ en fonction du rapport r. Les valeurs des énergies de liaison des niveaux S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$, Mo $3d_{3/2}$ et Mo $3d_{5/2}$ passent par un maximum pour un rapport r voisin de 0,05; elles décroissent ensuite et présentent un minimum pour des concentrations proches de 0,20-0,30; elles retrouvent enfin leurs valeurs initiales pour les concentrations en cobalt plus élevées. Cette évolution des énergies de liaison peut être comparée à celle observée lors de la mesure de l'activité catalytique pour l'hydrogénolyse du thiophène à haute pression de ces échantillons [2]. L'activité catalytique est, en effet, fortement déprimée par l'addition de faibles quantités de cobalt au sulfure de molybdène. Elle est, au contraire, fortement augmentée au voisinage de la composition $r=0,30$.

Les variations de l'énergie de liaison peuvent être interprétées, soit par une modification de l'environnement des ions, soit par une variation du degré d'oxydation. Si l'on adopte cette dernière hypothèse, les effets observés pour de faibles concentrations en cobalt s'interprètent par l'existence d'une charge positive supplémentaire sur les ions Mo et S que l'on pourrait représenter par $Mo^{4+(+\varepsilon)}$ et $S^{2-(+\varepsilon)}$ ou par une oxydation partielle en Mo^{5+} et $(S-S)^{2-}$, espèces mentionnées par ailleurs dans la littérature ou détectées par d'autres méthodes

physiques comme la RPE [(7), (8), (9)]. Ceci serait cohérent avec l'hypothèse avancée antérieurement (1) d'une substitution du cobalt au molybdène dans le réseau du MoS_2. La substitution d'un élément, comme le cobalt, de valence inférieure à 4, devrait être compensée électroniquement par des charges positives supplémentaires sur les constituants normaux du réseau (Mo et S). Il semblerait donc que de tels ions, portant des charges positives supplémentaires, soient présents à la surface du MoS_2.

Dans le domaine de concentration en cobalt où la synergie catalytique se manifeste, les espèces superficielles sont plus réduites que normalement et pourraient se représenter comme des ions $Mo^{4+(-\varepsilon)}$ et $S^{2-(-\varepsilon)}$. G. C. A. Schuit et B. C. Gates (10) avaient avancé l'hypothèse que des ions Mo^{3+} se formaient en surface, sans les mettre toutefois en évidence. De plus, cette hypothèse ne concernait que les phases supportées et stabilisées par le cobalt. D'autre part, F. E. Massoth (11) avait proposé la possibilité de formation de Mo^{3+} après réduction par l'hydrogène et non pas comme espèce active présente pendant la réaction catalytique. Le présent travail semble montrer qu'une espèce plus réduite que Mo^{4+} existe effectivement dans la phase active sulfurée des catalyseurs d'hydrodésulfuration dans les conditions de la réactivité catalytique. Cette espèce peut exister même en l'absence de support.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *J. Catalysis*, 31, 1973, p. 264.

(2) P. Canesson, B. Delmon, G. Delvaux, P. Grange et J. M. Zabala, *6th Int. Cong. Catalysis*, London, G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins, éd., 1976, p. 927.

(3) B. J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johanson, U. Gelius, A. Fahlam, C. Nordling et K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1, 1970, p. 286.

(4) T. A. Patterson, J. C. Carver, D. E. Leyden et D. H. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 80, 1976, p. 15.

(5) G. C. Stevens et T. Edmons, *J. Catalysis*, 37, 1975, p. 544.

(6) A. Cimino et B. de Angelis, *J. Catalysis*, 36, 1975, p. 11.

(7) G. Hagenbach, P. Menguy et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 83, 1974, p. 1.

(8) P. Galiasso et P. Menguy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1331.

(9) E. Derouane, P. Grange et B. Delmon, Résultats non publiés.

(10) G. C. A. Schuit et B. C. Gates, *A. I. Ch. E.*, 19, 1973, p. 417.

(11) F. E. Massoth, *J. Catalysis*, 30, 1973, p. 204.

Groupe de Physicochimie minérale
et de Catalyse,
1, place Croix-du-Sud,
B-1348 *Louvain-La-Neuve,*
Belgique.

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique de l'oxygène sur carbone en milieu potassique concentré.* Note (*) de **Anthony John Appleby** et **Joël Marie**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique de l'oxygène est étudiée dans KOH 6 N à 25°C, sur une large gamme de composés carbonés (graphites, noirs de carbone et charbons actifs). On montre que la réaction est limitée par le transfert de charge et que l'activité est proportionnelle à la surface accessible.

The electrochemical reduction of oxygen on a wide range of carbon compounds (graphites, carbon black and active carbons) has been studied in 6 N KOH *at* 25°C. *It is shown that the reaction is charge-transfer limited, and that activity is proportional to available surface area.*

Les carbones haute surface ont été assez peu étudiés du point de vue de la réduction électrochimique de l'oxygène en milieu alcalin [(1), (2), (3)]. Nous ne connaissons aucune étude mécanistique systématique de cette réaction. De même, peu de travaux ont été effectués concernant l'effet de la structure des surfaces (noirs de carbone, charbons actifs, graphites) sur l'activité (4).

Cette étude avait pour objet la détermination de l'activité catalytique intrinsèque d'une série de noirs de carbone, charbons actifs et graphites couvrant un large domaine de surface spécifique, et la recherche d'un mécanisme général pour la réduction de l'oxygène sur ces composés en milieu alcalin (KOH 6 N).

Pour mesurer cette activité, nous avons adopté la méthode des électrodes ultra-minces de Vogel et Lundquist (5). Pour la réalisation de nos électrodes, une suspension éthanolique de particules de carbone, additionnée de 40 % de polytétrafluoroéthylène (« Téflon ») a été projetée au pistolet sur un support de nickel fritté d'épaisseur 0,12 mm. Par cette technique, nous sommes descendus jusqu'à des poids de substance active inférieurs à 0,1 mg/cm^2, ce qui permet d'utiliser toute la surface des particules sans intervention de la diffusion. Des électrodes à triple contact en forme de disques disposés au bout de tubes de verre dans lesquels circule l'oxygène ont été mis en contact avec la surface de l'électrolyte. La cellule utilisée comportait un montage classique à trois électrodes dont une électrode de référence dynamique à hydrogène (6) étalonnée par rapport à une électrode à hydrogène à l'équilibre.

Toutes les mesures ont été effectuées selon le mode galvanostatique.

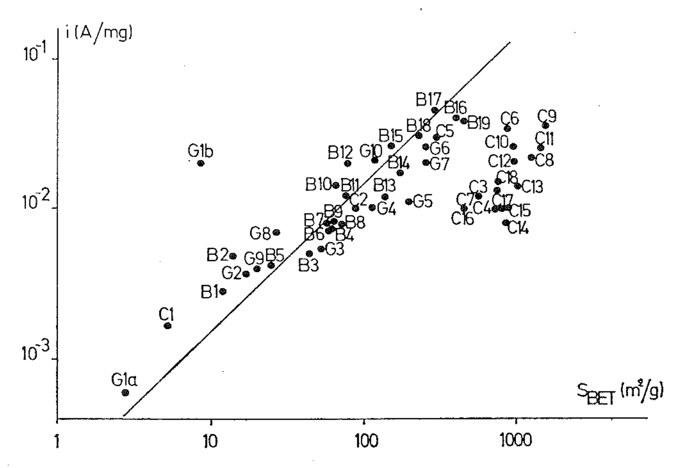
Une série de chaque type de composés hydrofugés a donc été éprouvée; dans chaque cas nous avons enregistré la courbe $\log i_m = f(E)$, où i_m est la densité de courant spécifique en ampères par milligramme de substance active, et E est le potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène. Toutes les caractéristiques montrent une partie linéaire de Tafel sur 2-4 décades, correspondant à une cinétique contrôlée par la vitesse du transfert électronique. La valeur de la pente de Tafel est toujours voisine de 40 mV/décade.

Dans le but d'obtenir une mesure de l'activité catalytique propre à chaque carbone étudié, nous avons déterminé la densité de courant spécifique correspondant au processus d'activation dans les mêmes conditions de polarisation, pratiquement au potentiel

de +850 mV/EH. A partir de ces données, il nous a paru intéressant d'établir un diagramme log $i_m = f$ (log S_{BET}) au potentiel E = +850 mV/EH (*fig.*), où S_{BET} est la surface spécifique BET en mètres carrés par gramme (*fig.*).

En ce qui concerne la recherche du phénomène limitant la vitesse de réduction, les valeurs enregistrées pour la pente de Tafel (40 mV/décade) sont, selon Parsons [7], caractéristiques d'un deuxième transfert électronique limitatif.

D'autre part, nous pensons que l'hypothèse d'une limitation par diffusion de l'ion HO_2^- de la surface active où il est produit vers le sein de la solution est à rejeter [1]. L'une des raisons est que les pentes de Tafel mesurées sont différentes de 30 mV/décade, valeur



La densité de courant (A/mg) pour la réduction de l'oxygène en KOH 6 N à E = +850 mV/EH en fonction de la surface spécifique (dans l'état hydrofugé) des composés carbonés. G1 *a*, *b*-G10 : graphites; B1-B19 : noirs de carbone; C1-C18 : charbons activés.

qui correspondrait à un tel processus. Un autre argument est que, si ce processus était limitatif, nous observerions sur la figure des points relatifs à tous les carbones sur une droite de pente zéro. Ceci ne correspond pas à la réalité expérimentale.

L'examen du diagramme (*fig.*) laisse apparaître une proportionnalité entre l'activité et la surface pour la série de noirs de carbone étudiée. Ces composés n'ont pas véritablement de microporosité, leur surface totalement utilisée pour la réduction de l'oxygène présente une simple rugosité. Ceci se traduit par un alignement des points expérimentaux correspondants qui indique une activité catalytique intrinsèque vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, identique pour tous ces noirs de carbone.

Les points G 1 *a*, G 6 correspondant respectivement à un graphite dont la taille des particules est de 50 μ et à un graphite haute surface sont situés sur la même droite et ont donc même activité que les noirs. Le point G 1 *b* correspond à un graphite 2 μ dont l'activité intrinsèque apparaît comme étant plus élevée. Nous pensons que cette observation est à rapprocher de celle effectuée par Morcos et Yeager [4]. Ces auteurs, en étudiant la réduction de l'oxygène sur graphites pyrolytiques et sur graphite naturel ont, en effet, relevé des vitesses élevées sur la surface transversale et des vitesses environ 15 fois plus faibles sur la surface de clivage, moins riche, selon eux, en sites d'adsorption pour l'oxygène.

En ce qui concerne les charbons actifs, l'interprétation des activités apparemment plus faibles enregistrées nous amène à considérer la microporosité très développée de ces composés. Les courbes de distribution poreuse obtenues habituellement montrent que dans le cas des charbons actifs les micropores (rayon ~ 20 Å) déterminent plus de 75 % de la surface totale.

Nous pensons donc pouvoir interpréter les activités plus faibles des charbons activés par une utilisation limitée de leur microporosité (si elle est véritablement mouillée). D'une part, il faut prendre en considération la taille de l'ion HO_2^- soluté et l'épaisseur de la double couche, ce qui a pour conséquence l'inutilisation des micropores de très faible rayon. D'autre part, dans les micropores plus gros, la réduction de l'oxygène à la surface interne a pour résultat l'établissement d'un gradient de concentration qui équivaut à une utilisation incomplète du micropore.

D'après cette étude, il apparaît d'une part que, mis à part certains graphites dont la surface expose un plus grand nombre de sites d'adsorption, tous les carbones (graphites, noirs de carbone et charbons actifs) ont la même activité catalytique intrinsèque vis-à-vis de l'électroréduction de l'oxygène, d'autre part que la microporosité des charbons actifs est partiellement utilisée pour cette réduction, d'où une surface électrochimique plus faible que la surface spécifique totale BET.

(*) Séance du 13 juin 1977.

(1) W. O. Berl, *Trans. Electrochem. Soc.*, 83, 1943, p. 253.
(2) E. Yeager, P. Krouse et K. V. Rao, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1057.
(3) M. O. Davies, M. Clark, E. Yeager et F. Hovokra, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1969, p. 56.
(4) I. Morcos et E. Yeager, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 953.
(5) W. H. Vogel et J. I. Lundquist, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 1512.
(6) J. Giner, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 376.
(7) R. Parsons, *voir* T. P. Hoar, *Proc. 8th Meeting C.I.T.C.E.*, Madrid, 1956, p. 439.

A. J. A. :
Laboratoire de Marcoussis,
Centre de Recherches de la C.G.E.;

J. M. :
Laboratoire d'Électrochimie,
Université de Paris-VI,
2, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. – *Comportement électrochimique de mono- et polybromo alcanes à chaîne courte dans le fluorure d'hydrogène liquide. Électrofluoration douce.* Note (*) de

André Thiebault, Jean-Paul Colin et **Patrick Oliva,** présentée par M. Gaston Charlot.

Dans le fluorure d'hydrogène liquide (FHL) l'oxydation à potentiel contrôlé sur électrode de platine des monobromoalcanes conduit à un mélange de polyhalogénures mixtes. Dans le cas de dérivés dibromés 1.2 nous obtenons avec un très bon rendement les monobromo-monofluoro alcanes correspondants.

Selective anodic displacement of bromine by fluorine on aliphatic hydrocarbons ($C_2 \rightarrow C_5$) *has been investigated in liquid hydrogen fluoride at* 0°C. *Successful results have been obtained for* 1,2 *dibromo-alkanes* (CH_2BrCH_2Br, $CH_3CHBrCH_2Br$).

L'étude voltampérométrique des bromoalcanes sur électrode de platine poli a pour but de déterminer les conditions dans lesquelles la substitution d'un atome de fluor à un atome de brome peut être effectuée de façon sélective dans le FHL selon un schéma réactionnel qui serait, pour un composé monobromé :

$$R-Br-e^- + F^- \rightarrow (R-Br)^{\bullet +} + F^- \rightarrow RF + 1/2\,Br_2. \quad (a)$$

MONOBROMOALCANES. – En milieu basique ($NaF = 10^{-1}$ M), à 0°C, l'oxydation des bromures d'alkyle a lieu à des potentiels (E 1/2) compris entre 1,20 V et 1,40 V par rapport au système de référence $Cu/CuF_2/pF^- = 1$ ([1]), (tableau I). Ces valeurs dépendent de la nature du carbone porteur de brome. Une seconde vague apparaît, dans tous les cas, à 1,95 V, [potentiel de formation de Br+III ([2]), ([3])], de hauteur sensiblement triple de celle de la première.

Toutefois, l'analyse coulométrique (tableau I) montre que l'oxydation des monobromoalcanes au niveau de la première vague met en jeu plus d'un électron par molécule, et que ce nombre d'électrons augmente avec la longueur de la chaîne. Par ailleurs, contrairement à ce que prévoit le schéma (*a*), l'apparition de brome (0) au sein de la solution, lors d'une électrolyse, présente, pour des chaînes à 4 carbones ou plus, un retard important; le brome peut même n'apparaître qu'en fin d'électrolyse pour les chaînes les plus longues.

Ces observations montrent que le schéma réactionnel (*a*) est insuffisant dans le cas des monobromoalcanes dans HF, et qu'il est vain d'espérer une monofluoration sélective par attaque nucléophile d'un F^- sur le carbocation alkyle formé électrochimiquement dans ce milieu.

INTERPRÉTATION. – Les énergies relatives des liaisons C–C, C–H et C–Br, (80 → 88 kcal, 91 → 104 kcal et 63 → 70 kcal respectivement), et la non-électroactivité des alcanes dans cette zone de potentiel invitent à écarter l'hypothèse de cassures C–C ou C–H préférentiellement à la cassure C–Br.

Dans l'état actuel de nos recherches nous inclinons donc à penser qu'après l'oxydation de la molécule R–Br et la fixation d'un fluorure sur le site électrophile, le brome libéré est susceptible de se fixer à nouveau sur RBr, RF ou tout autre substrat déjà polyhalogéné, position dans laquelle il sera de nouveau oxydable. Ainsi, au cours de l'électrolyse préparative, à potentiel contrôlé, du bromure de *n*-propyle dans HF, NaF 1 M, nous avons caractérisé par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse les composés halogénés suivants : $C_3H_6Br_2$, C_3H_6BrF, $C_3H_5F_2Br$, $C_3H_5FBr_2$ et $C_3H_6F_2$.

TABLEAU I

Bromoalcane (2.10^{-3} M)	E 1/2 (V)	Nb e^- par RBr	Apparition de Br_2
CH_3CH_2Br	1,43 ± 0,02	1,5	Dès le début de l'électrolyse
$CH_3CH_2CH_2Br$	1,38 ± 0,02	1,8	
$(CH_3)_2CHBr$	1,20 ± 0,02	1,8	
$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	1,35 ± 0,02	2,9	Retardée
$CH_3CHBrCH_2CH_3$	1,25 ± 0,02	3	
$(CH_3)_2CHCH_2Br$	1,32 ± 0,02	3	
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$	1,32 ± 0,02	4	

La formation de ces composés polyhalogénés mixtes, la compétition qu'elle implique entre la dimérisation du brome radicalaire libéré et l'attaque de $Br^{\bullet}$ sur une chaîne alkyle justifient la vraisemblance des bilans électroniques observés et la possibilité de l'apparition retardée du brome moléculaire mentionnée pour les composés comportant plus de 3 atomes de carbone.

POLYBROMOALCANES. — D'autres perspectives apparaissent avec l'oxydation de dérivés dibromés 1.2 et tribromés 1.2.3. Le tableau II donne les potentiels de demi-vague de trois de ces composés et les nombres d'électrons mis en jeu au cours de leur électrolyse.

TABLEAU II

Composé polybromé	E 1/2 (V)	Electrons mis en jeu
$CH_2Br\text{-}CH_2Br$	1,45 ± 0,02	1 e^-
$CH_3\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$	1,35 ± 0,02	1 e^-
$CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH_2Br$	1,47 ± 0,02	1 e^-
	1,68 ± 0,02	1 e^-

Dans tous les cas le nombre d'électrons mis en jeu est égal à 1.

Des électrolyses préparatives, effectuées à potentiel contrôlé, sur le dibromo-1.2 éthane et le dibromo-1.2 propane ont conduit, avec des rendements respectifs de 85 et 90 %, aux dérivés monofluoré-monobromés suivants, C_2H_4BrF et C_3H_6BrF, dont l'analyse a été faite par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

L'oxydation électrochimique de ces composés dibromés obéit donc, dans HF, au schéma

$$RBr_2 + F^- - e^- \rightarrow RBrF + 1/2\,Br_2 \quad (b),$$

et permet ici la substitution sélective d'un atome de fluor à un atome de brome dont nous avons montré l'impossibilité dans le cas des monobromoalcanes.

D'autres synthèses de dérivés mixtes fluoré-bromés, ainsi qu'une étude de la régiosélectivité des attaques, sont actuellement en cours.

CONCLUSION. — Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, l'oxydation électrochimique des monobromoalcanes conduit à des mélanges complexes de polyhalogénures mixtes, alors

que l'oxydation de certains polybromoalcanes obéit à une séquence réactionnelle simple qui aboutit à la substitution sélective d'un atome de brome et d'un seul dans le cas des dibromo-1.2 alcanes étudiés.

Cette étude a pu être entreprise grâce à une aide de la D.G.R.S.T.

(*) Séance du 10 octobre 1977.

(1) B. Burrows et Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 248.
(2) A. Thiebault et M. Herlem, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 443.
(3) J. Dugua, O. Vittori et M. Porthault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 49.

Laboratoire de Chimie analytique
E.S.P.C.I.
associé au C.N.R.S.,
10, *rue Vauquelin*,
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de* CH_3MgI *sur les dioxolannones.* Note (*)
de **Marcelle Berçot, Gérard Jeanty** et **Pierre Berçot,** présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur des dioxolannones dérivant de l'acide mandélique met en évidence deux sites réactionnels. Il se forme des cétones, des alcools et des acides.

Action of methylmagnesium iodide on dioxolanones of mandelic acid evidents two reaction sites. Ketones, alcohols and acids are formed.

La littérature ne renferme que peu de renseignements concernant la réactivité des dioxolannones-4. En particulier, l'action des composés organo-magnésiens a été très peu étudiée et ne donne lieu qu'à des résultats fragmentaires.

R. C. Fuson et coll. (1) notent l'obtention de glycols par l'action des magnésiens aryliques, réaction déjà signalée par K. Freudenberg (2), et une réaction d'hydrogénolyse avec le chlorure de *t*-butylmagnésium. M. Farines (3) confirme ces résultats sur deux dioxolannones.

```
                  Ar            R1     O - CO                       R1     COOH
R3CH  -  C              ArMgX      \  /    |          t.BuMgCl         \  /
   |     | \    <------           C       |        ---------->        C
   |     |  Ar                R2 /  \     |                         R2 /  \
  OH    OH                          O - CH - R3                           O - CHR3
```

Nous avons entrepris une étude détaillée de ce problème. Dans un premier temps nous étudions le comportement de diverses dioxolannones vis-à-vis de l'iodure de méthylmagnésium en solution éthérée.

Dans toutes les réactions, nous obtenons trois composés : une cétone (I) majoritaire, un alcool (II) et un acide (III) (différent de celui correspondant à l'hydrogénolyse).

De plus il apparaît, dans quelques cas, de très faibles quantités de glycol.

```
R1     O - CO          CH3MgI        R1      CH3
  \   /    |                           \   /
    C      |         --------->          C
  /   \    |                           /   \
R2     O - CHR3                      R2      O - CH - CO - CH3
                                                 |
                                                 R3

                                               (I)

    R1      CH3              CH3            R1      CH3
      \   /                 /                 \   /
+       C                                +      C
      /   \                /                  /   \
    R2      O - CH  -  C                    R2      O - CH - COOH
                |      | \                              |
                R3     OH  CH3                          R3

                (II)                                  (III)
```

La structure complexe des dioxolannones-4 permet, au moins théoriquement, l'obtention de divers composés en fonction du site d'attaque et de l'évolution ultérieure des intermédiaires réactionnels.

Les attaques en *a* ou en *b* font partie des réactions de substitution cétaliques. De façon générale, les cétals sont peu réactifs vis-à-vis des composés organo-métalliques. En particulier, avec les réactifs de Grignard, il faut opérer dans le benzène à l'ébullition ou à plus haute température. Dans le cas des dioxolannones-4, l'attaque suivant *a* est certainement favorisée par la présence du carbonyle qui active ce site. Par contre, l'attaque suivant *b* est peu probable dans les conditions de réaction que nous avons utilisées. L'attaque suivant *c* est une addition sur le carbonyle de la fonction lactone.

```
                   O
 R1    a          //
   \   ↘ ╱O - C  ↖
    C           |    c
   / ↗ ╲O - CH
 R2  b          |
                R3
```

ATTAQUE SUIVANT *a* :

```
R1    O-CO    CH3MgI    R1 CH3       O    H+/H2O    R1  CH3
  \  /    |   ------>     \ |       //    ------>     \  |
   C      |                C-O-CH-C                    C-O-CH-CO2H
  /  \    |               /     |   \                 /     |
R2    O-CH              R2      R3   OMgI           R2      R3
          |
          R3
                            (IV)                          (III)
```

L'hydrolyse du sel IV conduit donc à l'acide III; mais le composé IV peut également réagir avec une seconde mole de magnésien et conduire soit à la cétone I si le complexe formé est stable *in situ,* soit à l'alcool II, avec mise en jeu d'une troisième mole de magnésien, s'il est instable :

```
                R1  CH3    CH3           H+/H2O
    CH3MgI        \  |      |  OMgI    ---------->  I
IV ------->        C-O-CH-C             - H2O
                  /     |    \
                R2      R3    OMgI     ---------->  I  1) CH3MgI  ----> II
                                      -(MgO+MgI2)      2) H+/H2O
                     (V)
```

Nous ne nous sommes pas attachés à montrer si IV donnait l'énolate d'iodomagnésium, réaction fréquente avec les acides phénylacétiques et leurs sels ([4]).

ATTAQUE SUIVANT *c*. — La dioxolannone-4 peut réagir comme les lactones et conduire au complexe VI qui peut évoluer de deux façons différentes :

```
              IMg - O
               ↖    ↘|
1°     R1        O - C - CH3            R1    OMgI           O
         \      /    |        ---->       \  /               ||
          C          |                     C                 
         /      \    |                    /  \               
       R2        O - CH                 R2    O - CH  -  C - CH3
                     |                            |
                     R3                           R3
          (VI)                                (VII)

   1) CH3MgI         R1     OH                  CH3
   ---------->         \   /                   /
   2) H+/H2O            C                    C 
                       /   \                   \
                     R2     O  -  C   -   C     CH3
                                  |       |
                                  R3      OH
                           (VIII)
```

L'hémicétal VIII est probablement peu stable et conduit à la cétone $R^1R^2C=O$ et au glycol

$$R^3-CH(OH)-C(OH)(CH_3)_2$$

(IX)

Ce dernier se forme effectivement lors de certaines réactions mais en faibles quantités.

2° Le complexe VI peut réagir comme cétal si une liaison C—O est suffisamment activée :

$$\text{VI} \xrightarrow{CH_3MgI} R^1R^2C(CH_3)-O-CH(R^3)-C(OMgI)(CH_3)-OMgI$$

qui est le complexe V rencontré précédemment et qui peut conduire à la cétone I et à l'alcool II.

Le comportement de la dioxolannone selon une lactone est signalé par R. C. Fuson ([1]); il n'obtient pas de glycol du type VIII mais un dioxolanne formé par déshydratation du diol.

L'étude préliminaire que nous avons entreprise concerne l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur des dioxolannones dérivant de l'acide mandélique ($R^3 = C_6H_5$). Elles sont préparées, suivant les méthodes décrites par M. Farines et J. Soulier ([5]), par réaction de diverses cétones sur l'acide mandélique en présence d'acide *p*-toluènesulfonique ou du complexe trifluorure de bore-éther. La dioxolannone est additionnée en solution éthérée à l'iodure de méthylmagnésium dans le rapport 1 mole de dioxolannone pour 4 moles de réactif de Grignard. Après l'addition faite à l'ébullition de l'éther, le milieu réactionnel est maintenu une heure à la même température. Après refroidissement et hydrolyse par HCl aqueux à 5 %, les extractions par l'éther permettent d'obtenir une phase neutre contenant la cétone I, l'alcool II, éventuellement d'autres composés (diol en particulier) et une phase acide contenant l'acide III.

Après une distillation sous vide, les différents composés de la phase neutre sont séparés par chromatographie sur gel de silice en éluant par le cyclohexane et l'éther. Les analyses élémentaires sont conformes à moins de 0,20 % près. Les spectres infrarouges et de RMN correspondent aux structures proposées. Le détail des résultats spectrographiques sera étudié et commenté par ailleurs. Sauf le glycol IX, connu depuis longtemps ([6]), tous ces composés sont, à notre connaissance, nouveaux.

Les dioxolannones utilisées dérivent des cétones et aldéhydes suivants : cyclopentanone $[R^1 + R^2 = -(CH_2)_4-]$, cyclohexanone $[R^1 + R^2 = -(CH_2)_5-]$, méthyl-2, méthyl-3 et méthyl-4 cyclohexanones $[R^1 + R^2 = -CH(CH_3)-(CH_2)_4-]$, acétone $(R^1 = R^2 = CH_3)$, acétaldéhyde $(R^1 = H;\ R^2 = CH_3)$ et benzaldéhyde $(R^1 = H;\ R^2 = C_6H_5)$.

Dans tous les cas le rapport cétone I/alcool II est de l'ordre de 3/1 à 4/1 avec un rendement global voisin de 80 à 90 %; l'acide III est formé en beaucoup plus faibles quantités : environ 5 %.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(¹) R. C. FUSON et A. I. RACHLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1567.
(²) K. FREUDENBERG, J. TODD et R. SEIDLER, *Ann. der Chemie*, 501, 1933, p. 210.
(³) M. FARINES, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Perpignan, 1973, p. 42.
(⁴) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, 1954, p. 949.
(⁵) M. FARINES et J. SOULIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 332.
(⁶) M. TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 1243; *Ann. chim.*, [8], n° 16, p. 247.

Laboratoire de Synthèse organique,
Centre universitaire,
avenue de Villeneuve,
66025 *Perpignan Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès aux* 4 H-*dihydro*-5.6 *pyrrolo* [1.2-*a*] *thiéno* [3.2-*f*] *diazépines*-1.4. Note (*) de **Sylvain Rault, Michel Cugnon de Sevricourt** et **Max Robba,** présentée par M. Marc Julia.

La synthèse d'un hétérocycle nouveau, la 4 H-dihydro-5.6 pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépine-1.4 et de ses dérivés de substitution en 6 est effectuée par mise en œuvre du N (aminométhyl-3 thiényl-2) pyrrole et au moyen de réactions de cyclisation intramoléculaire des bases de Schiff intermédiaires.

The synthesis of a new heterocycle the 4 H-*dihydro*-5,6 *pyrrolo* [1,2-*a*] *thieno* [3,2-*f*]-1,4 *diazepine and its* 6-*substituted derivatives was made using* N-(*amino methyl*-3 *thienyl*-2) *pyrrole and by intramolecular cyclising of intermediary imines.*

Dans le cadre d'une étude générale d'hétérocycles thiophéniques nouveaux analogues aux pyrrolobenzodiazépines [([1]), ([9])] et plus particulièrement à l'anthramycine ([10]), nous avons décrit dans une publication récente ([11]) une condition d'accès aux 4 H-pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépines-1.4.

TABLEAU I

1 CH_2NH_2

2 $CH_2N{=}CHR$

3 HCl

4

5

a R = C_6H_5

b R = p-$C_6H_4CH_3$

c R = p-C_6H_4F

d R = p-C_6H_4Cl

e R = β-C_4H_3S

La condensation des aldéhydes aromatiques ou hétérocycliques sur le N-(aminométhyl-3 thiényl-2) pyrrole ([11]) **1**, accessible par réduction du N-cyano-3 thiényl-2 pyrrole [([12]), ([13]), ([14])] est effectuée par chauffage dans l'éthanol pour conduire aux bases de Schiff intermédiaires **2** *a-e* qui se prêtent à des réactions de cyclisation.

La cyclisation des imines **2** est réalisable par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les composés en solution dans l'éther éthylique et elle aboutit à la formation des 4 H-dihydro-5.6 pyrrolothiénodiazépines **3** *a-e* substituées en 6 qui sont isolables à l'état de chlorhydrates. Les bases correspondantes **4** *a-e* ne sont obtenues qu'après chauffage des chlorhydrates **3** dans l'hydroxyde de sodium 10 N.

La déshydrogénation catalytique de la liaison azote-carbone 5-6 des dihydropyrrolothiénodiazépines **4** est possible par chauffage dans le cumène en présence de charbon palladié. Elle permet la synthèse des 4 H-pyrrolo [1.2-*a*] thiéno [3.2-*f*] diazépines-1.4 **5** *a-e* dont

TABLEAU II

N°	F ou É (°C)	Spectres infrarouges (cm^{-1})	Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$)				
			H 4	H 5	CH	CH_2	Autres protons
2 *a*.....	$É_{0,1}$ 220	ν(C=N) = 1 635	7,08	7,35	8,33	4,65	H pyrrole : 6,30 et 7,08; C_6H_5 : 7,60
2 *b*.....	F 62	ν(C=N) = 1 640	7,00	7,33	8,26	4,58	H pyrrole : 6,26 et 7,10; C_6H_4 : 7,60 et 7,10; CH_3 : 2,33
2 *c*.....	$É_{0,1}$ 200	ν(C=N) = 1 635	7,10	7,35	8,38	4,63	H pyrrole : 6,33 et 7,10; C_6H_4 : 7,35 et 7,80
2 *d*.....	$É_{0,1}$ 200	ν(C=N) = 1 640	7,10	7,43	8,41	4,70	H pyrrole : 6,36 et 7,10; C_6H_4 : 7,56 et 7,85
2 *e*.....	$É_{0,1}$ 200	ν(C=N) = 1 635	7,01	7,36	8,35	4,40	H pyrrole : 7,10 et 6,31; C_4H_3S : 7,53 et 7,75

TABLEAU III

N°	Spectres infrarouges (cm^{-1})	Spectres de RMN ($\delta.10^{-6}$)							
		H 2	H 3	H 7-8	H 9	CH_2 (4)	H 6	NH	Autres protons
3 *a*.....	ν(N−H) = 1 560	7,50	7,10	6,25	7,33	4,00 et 4,46	5,45	5,75	C_6H_5 : 7,50
3 *b*.....	ν(N−H) = 1 570	7,40	7,10	6,26	7,23	3,96 et 4,46	5,40	5,76	C_6H_4 : 7,40; CH_3 : 2,35
3 *c*.....	ν(N−H) = 1 565	7,43	7,13	6,28	7,43	4,00 et 4,48	5,53	5,78	C_6H_4 : 7,43 et 7,83
3 *d*.....	ν(N−H) = 1 560	7,45	7,11	6,30	7,35	4,00 et 4,50	5,51	5,80	C_6H_4 : 7,56 et 7,78
3 *e*.....	ν(N−H) = 1 565	7,46	7,11	6,28	7,31	3,86 et 4,40	5,55	5,75	C_4H_3S : 7,66 et 7,95

Les dérivés **3** *a* à **3** *e* sont purifiés par cristallisation dans le méthanol. Ils se décomposent sans fondre au-dessus de 260°C, ils présentent une bande $CH_2NH^{\oplus}$ à 2 250 cm^{-1}. La constante de couplage géminée J CH_2 (4) est égale à 14,5 Hz.

une autre voie d'accès a été antérieurement décrite ([11]) à partir de N-pyrrolyl-2 acylamino-3 thiophènes. L'étude de la réduction de la liaison 5.6, effectuée sur la phényl-6 pyrrolothiénodiazépine **5** *a* montre que la réaction inverse de passage des hétérocycles **5** aux dihydro dérivés **4** est réalisable. Elle conduit à la dihydro-5.6 phényl-6 pyrrolothiénodiazépine **4** *a* après chauffage dans le tétrahydrofuranne en présence d'aluminohydrure de lithium.

TABLEAU IV

N°	F ou É (°C)	Spectres infrarouges (cm^{-1})	Spectres de RMN ($\delta . 10^{-6}$) H 2	H 3	H 7-8	H 9	CH_2	H 6	NH	Autres protons
4 *a*.....	94	ν(N—H) = 3 320	7,20	6,76	6,03	7,30	4,05	4,97	4,90	C_6H_5 : 7,35
4 *b*.....	102	ν(N—H) = 3 320	7,20	6,76	6,05	7,13	4,03	4,93	5,30	C_6H_4 : 7,20 CH_3 : 2,32
4 *c*.....	106	ν(N—H) = 3 320	7,15	6,80	6,06	7,30	4,06	5,00	5,26	C_6H_4 : 7,10 et 7,40
4 *d*.....	110	ν(N—H) = 3 300	7,16	6,80	6,06	7,15	4,01	5,01	5,30	C_6H_4 : 7,40
4 *e*.....	$É_{0,1}$ 200	ν(N—H) = 3 320	7,10	6,75	6,07	7,06	4,05	5,08	5,46	C_4H_3S : 7,06 et 7,46
5 *c*.....	$É_{0,05}$ 200	ν(C=N) = 1 605	7,28	7,20	6,46	7,20	4,55	–	–	C_6H_4 : 7,20 et 7,60
5 *d*.....	$É_{0,1}$ 220	ν(C=N) = 1 595	7,35	7,10	6,46	7,50	4,55	–	–	C_6H_4 : 7,50
5 *e*.....	$É_{0,1}$ 220	ν(C=N) = 1 575	7,32	7,10	{6,46 6,70}	7,73	4,48	–	–	C_4H_3S : 7,50

Les dérivés 4 *a* à 4 *d* sont purifiés par cristallisation dans l'éther éthylique.

Les résultats analytiques sont en accord avec les pourcentages théoriques et les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement. Les spectres infrarouges ont été effectués dans le nujol ou le KBr. Les spectres de RMN qui ont été déterminés dans le DMSO-d_6 sont analysables au premier ordre. Dans le cas des chlorhydrates des hétérocycles **3** on observe un couplage géminé entre les deux protons du groupement méthylénique.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) E. E. GARCIA, J. G. RILEY et R. I. FRYER, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1359.
(2) J. B. HESTER, A. D. RUDZIK et W. VELDKAMP, *J. Med. Chem.*, 13, 1970, p. 827.
(3) G. W. H. CHEESEMAN et M. RAFIQ, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 2732.
(4) G. DE MARTINO, R. GIULIANO, S. MASSA, G. C. PORRETTA, M. ARTICO, E. DOLFINI et L. MORASCA, *Il Farmaco*, 27, 1972, p. 971.
(5) P. KNOWLES et K. R. H. WOOLRIDGE, *J. Chem. Soc., Perkin trans*, I, 1972, p. 975.
(6) H. KATO, E. KOSHINAKA, Y. ARATA et M. HANAOKA, *J. Pharm. Jap.*, 94, 1974, p. 1566.
(7) A. D. JOSEY et E. L. JENNER, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2466.
(8) G. W. H. CHEESEMAN et B. TUCK, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 852.
(9) M. ARTICO et S. VOMERO, *Ann. Chim.*, 59, 1969, p. 81.
(10) W. LEIMGRUBER, A. D. BATCHO et F. SCHENKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5793.
(11) S. RAULT, M. CUGNON DE SEVRICOURT et M. ROBBA, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 533.
(12) K. GEWALD, *Chem. Ber.*, 98, 1972, p. 3571.
(13) N. CLAUSON-KAAS et Z. TYLE, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 667.
(14) N. ELMING et N. CLAUSON-KAAS, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 867.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

SPECTROCHIMIE. — *Étude par spectroscopie d'absorption infrarouge des espèces données par adsorption de* SH_2 *et de quelques thiols sur alumine. Influence de* CO_2. Note (*) de

Jean-Claude Lavalley, Josette Travert, Dominique Laroche et **Odette Saur,** présentée par M. Paul Laffitte.

Cette étude montre l'influence de CO_2 sur le spectre infrarouge des espèces données par SH_2, CH_3SH et $(CH_3)_2CHSH$ sur Al_2O_3 (région 1 600-1 200 cm^{-1}). En l'absence de CO_2, aucune bande notable n'est observée pour SH_2 ; le spectre donné par les thiols est proche de celui des composés en solution. La coadsorption de CO_2 montre une interaction entre une vibration ν (COO) et δ_s (CH_3) ou δ (CH).

This study shows the CO_2 *effect on the infrared spectra of species given by* SH_2, CH_3SH *and* $(CH_3)_2CHSH$ *on* Al_2O_3 (1,600-1,200 cm^{-1} *range*). *Without any* CO_2, *no notable band is observed for* SH_2 *; the spectrum given by thiols is like the solution thiols one.* CO_2 *coadsorption leads to an interaction between a* ν (COO) *vibration and* δ_s (CH_3) *or* δ (CH).

L'alumine est fréquemment utilisée comme support des catalyseurs d'hydrodésulfuration. De plus, des études récentes [1] ont montré que les composés sulfurés simples tels que SH_2 et CH_3SH peuvent être utilisés pour empoisonner l'alumine afin de déterminer la nature des sites impliqués dans les réactions catalytiques.

En spectroscopie d'absorption infrarouge, seule l'adsorption de SH_2 sur Al_2O_3 semble avoir été étudiée [[2], [3], [4]]. Les résultats sont d'ailleurs contradictoires, en particulier en ce qui concerne la région 1 600-1 200 cm^{-1} : Dalla Lana et coll. dans un premier travail [2]

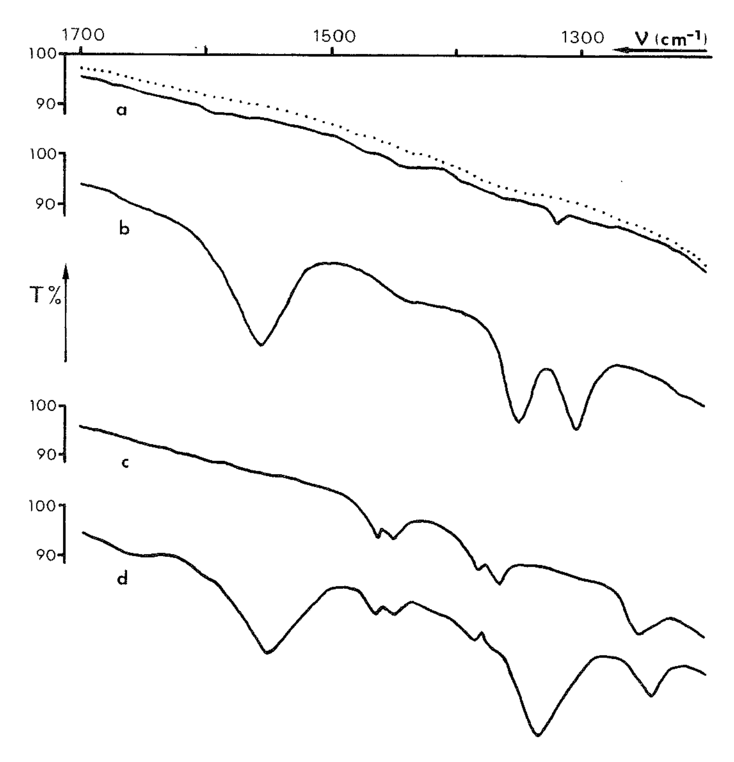
TABLEAU

Nombres d'ondes des bandes d'absorption dues aux espèces données par CH_3SH *et* $(CH_3)_2CHSH$ *adsorbés sur* Al_2O_3 (*région* 1 600-1 200 cm^{-1})

	Composé adsorbé	Composé adsorbé avec CO_2		Composé en solution	
CH_3SH		1555	F		
	~ 1440	1440	tf	1438	$\delta_a(CH_3)$
		1350	F		
	1320	1305	F	1322	$\delta_s(CH_3)$
$(CH_3)_2CHSH$		1555	F		
	1465	1462	f	1462	$\delta_a(CH_3)$
	1450	1450	f	1451	
	1382	1385	f	1384	$\delta_s(CH_3)$
	1365	1368	ép	1368	
		1335	F		
	1252	1242	m	1245	δ (CH)

(F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; tf : très faible ; ép : épaulement).

n'ont noté qu'une seule bande à 1 335 cm^{-1}; dans un second travail (3) ils observent deux bandes à 1 568 et 1 345 cm^{-1} qu'ils attribuent aux molécules de SH_2 liées à la surface. Outre une bande faible à 1 420 cm^{-1}, Slager et coll. (4) observent également deux bandes à 1 568 et 1 341 cm^{-1}. Ils attribuent celle située à 1 341 cm^{-1} à δ (SH_2) et relient celle située à 1 568 cm^{-1} à la formation de liaisons Al—O. Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude et de l'étendre à quelques thiols. Nous présentons les résultats préliminaires concernant l'adsorption de SH_2, CH_3SH et $(CH_3)_2CHSH$.



Spectres d'absorption infrarouge (Perkin-Elmer 225) : ... d'une pastille d'alumine traitée (20 $mg.cm^{-2}$); *a*, de CH_3SH adsorbé sur Al_2O_3 (7.10^{-5} $mol.g^{-1}$); *b*, d'un mélange de CH_3SH (7.10^{-5} $mol.g^{-1}$) et de CO_2 ($1{,}7.10^{-5}$ $mol.g^{-1}$) coadsorbés sur Al_2O_3; *c*, de $(CH_3)_2CHSH$ adsorbé sur Al_2O_3 (7.10^{-5} $mol.g^{-1}$); *d*, d'un mélange de $(CH_3)_2CHSH$ (7.10^{-5} $mol.g^{-1}$) et de CO_2 ($1{,}7.10^{-5}$ $mol.g^{-1}$) coadsorbés sur Al_2O_3. Les spectres *a*, *b*, *c* et *d* ne sont pas modifiés après traitement de l'échantillon sous vide (10^{-5} Torr).

L'alumine utilisée est l'alumine Woelm sédimentée qui a été traitée à 600°C d'abord sous air, ensuite sous hydrogène (200 Torr), puis sous vide jusqu'à 10^{-5} Torr.

Le spectre de SH_2 adsorbé sur Al_2O_3 ne présente aucune bande notable dans la région 1 600-1 300 cm^{-1}. Par contre les deux bandes à 1 570 et 1 340 cm^{-1} sont observées si toutes les précautions ne sont pas prises pour éliminer toute trace de CO_2. Ces bandes sont cependant différentes de celles observées lors de l'adsorption de CO_2 seul sur Al_2O_3 [(5), (6)]; pour préciser leur attribution nous avons été amenés à étudier également la coadsorption des thiols et de CO_2 sur Al_2O_3.

Exception faite de la bande due à ν (SH) et de la présence d'une bande ν (OH) vers 3 680 cm^{-1} le spectre des espèces données par adsorption de CH_3SH ou de l'isopropanethiol est semblable à celui des composés en solution (tableau). Ces premiers résultats semblent indiquer que l'absorption d'un thiol sur Al_2O_3 entraîne la formation d'espèces de type thiolate proches des espèces alcoolate observées pour les alcools adsorbés (7). La coadsorption d'un de ces thiols et de CO_2 modifie notablement l'apparence des spectres observés dans la région 1 600-1 250 cm^{-1} (*fig.*). Ils présentent alors au moins deux bandes intenses vers 1 560 et 1 340 cm^{-1} que nous attribuons aux deux vibrations $\nu\left(C\langle{}^{O}_{O}\right)$ d'espèces de type carboxylate. On note une troisième bande intense à 1 305 cm^{-1} dans le cas de CH_3SH, à 1 242 cm^{-1} dans le cas de $(CH_3)_2CHSH$, attribuée à la vibration δ_s (CH_3) ou à δ (CH). Ces vibrations sont couplées avec la fondamentale $\nu\left(C\langle{}^{O}_{O}\right)$ de nombre d'ondes voisin ce qui se traduit par un glissement de leur nombre d'ondes (1 320 → 1 305 ou 1 252 → 1 242 cm^{-1}) et une forte exaltation de leur intensité. L'existence de ce couplage et le fait que la coadsorption modifie notablement le spectre donné par CO_2 sur Al_2O_3 indiquent une forte interaction entre les molécules de CO_2 et de thiol ou de SH_2 adsorbées sur la surface. Des expériences complémentaires avec notamment l'utilisation de produits marqués devraient permettre de préciser la nature de cette interaction. Remarquons qu'une espèce de type $RSCOO^-$ [avec R = H, CH_3, $(CH_3)_2$ CH] liée à la surface peut être envisagée puisqu'il a été montré que la réaction entre CO_2 et le thiolate C_2H_5SK conduit au sel C_2H_5SCOOK (8).

(*) Séance du 10 octobre 1977.

(1) M. P. ROSYNEK et F. L. STREY, *J. Catalysis*, 41, 1976, p. 312.
(2) A. V. DEO, I. G. DALLA LANA et H. W. HABGOOD, *J. Catalysis*, 21, 1971, p. 270.
(3) C. L. LIU, T. T. CHUANG et I. G. DALLA LANA, *J. Catalysis*, 26, 1972, p. 474.
(4) T. L. SLAGER et C. H. AMBERG, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 3416.
(5) N. D. PARKYNS, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, p. 410.
(6) Y. AMENOMIYA, Y. MORIKAWA et G. PLEIZIER, *J. Catalysis*, 46, 1977, p. 431.
(7) R. G. GREENLER, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2094.
(8) E. E. REID, *Organic Chemistry of bivalent Sulphur*, IV, Chemical publishing Co. Inc., New York, 1962, p. 136.

Laboratoire de Spectrochimie,
U.E.R. de Sciences,
Université de Caen,
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arséniates de strontium.*

Note (*) de **Jeanine Masson**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une nouvelle étude du système $SrO-As_2O_5-H_2O$ à 22°C a permis de caractériser les phases suivantes : $3\,As_2O_5.5\,H_2O$; $Sr(H_2AsO_4)_2$; $SrHAsO_4$; $SrHAsO_4.H_2O$; $5\,SrO.2\,As_2O_5.3\,H_2O$; $3[Sr_3(AsO_4)_2].Sr(OH)_2$; $Sr(OH)_2.8\,H_2O$.

Des essais complémentaires à 10°C ont conduit à identifier l'orthoarséniate tristrontique à $18\,H_2O$, qui avait été signalé par certains auteurs à 17°C, et à expliquer son absence dans le diagramme à 22°C.

Study of the system $SrO-As_2O_5-H_2O$ *at* 22°C. *The compounds characterized are:* $3\,As_2O_5.5\,H_2O$; $Sr(H_2AsO_4)_2$; $SrHAsO_4$; $SrHAsO_4.H_2O$; $5\,SrO.2\,As_2O_5.3\,H_2O$; $3[Sr_3(AsO_4)_2].Sr(OH)_2$; $Sr(OH)_2.8\,H_2O$.

The tristrontic orthoarsenate, $18\,H_2O$, *previously indicated, was obtained by tests at* 10°C.

Le système $SrO-As_2O_5-H_2O$ est peu connu car seul le diagramme correspondant au domaine acide a été établi par Tartar, Rice et Sweo [9]. Guérin et Michel [4] n'ont publié ultérieurement (1942) que les résultats de quelques essais d'exploration concernant l'ensemble du système.

Nous avons donc tenté de combler cette lacune en établissant un diagramme complet à 22°C.

Nous avons, pour cela, préparé toute une série d'ensembles en mélangeant des solutions aqueuses d'acide arsénique, de l'hydroxyde de strontium et de l'eau que nous avons agités à 22°C jusqu'à réalisation de l'équilibre. Nous avons déterminé, d'une part, la composition des solutions, d'autre part, celle des phases solides par application de la méthode de Schreinemakers [8] complétée par l'analyse directe.

L'anhydride arsénique a été dosé par iodimétrie [méthode de Fleury [3]] et l'oxyde de strontium, par gravimétrie du sulfate précipité en présence d'éthanol. Les résultats obtenus et que traduit le diagramme de la figure ci-jointe se résument ainsi :

1. le constituant le plus acide est le composé $3\,As_2O_5.5\,H_2O$ stable au contact de solutions ayant des compositions comprises entre 72,7 et 71,6 p. cent de As_2O_5 et 0,15 à 0,16 p. cent de SrO;

2. l'orthoarséniate monostrontique $Sr(H_2AsO_4)_2$ possède un large domaine de stabilité puisque sa courbe de solubilité est limitée par des solutions ayant pour composition

$$(A)\begin{cases} SrO & : 0{,}16\ \text{p. cent,} \\ As_2O_5 & : 71{,}6\ \text{p. cent,} \end{cases} \qquad (B)\begin{cases} SrO & : 7{,}5\ \text{p. cent,} \\ As_2O_5 & : 17{,}6\ \text{p. cent.} \end{cases}$$

Bien que cette dernière composition (B) correspondant au point invariant soit caractérisée par un rapport stœchiométrique $\rho = SrO/As_2O_5$ très légèrement inférieur à 1, ce sel n'apparaît pas hydrolysable mais soluble à raison de 35 g environ pour 100 g d'eau;

3. l'orthoarséniate distrontique anhydre $SrHAsO_4$ est stable au contact de solutions contenant jusqu'à 3,19 p. cent de SrO et 6,8 p. cent de As_2O_5.

Toujours en équilibre avec des solutions dont le rapport stœchiométrique $\rho = SrO/As_2O_5$ est inférieur à 2, ce sel devrait être hydrolysable [10];

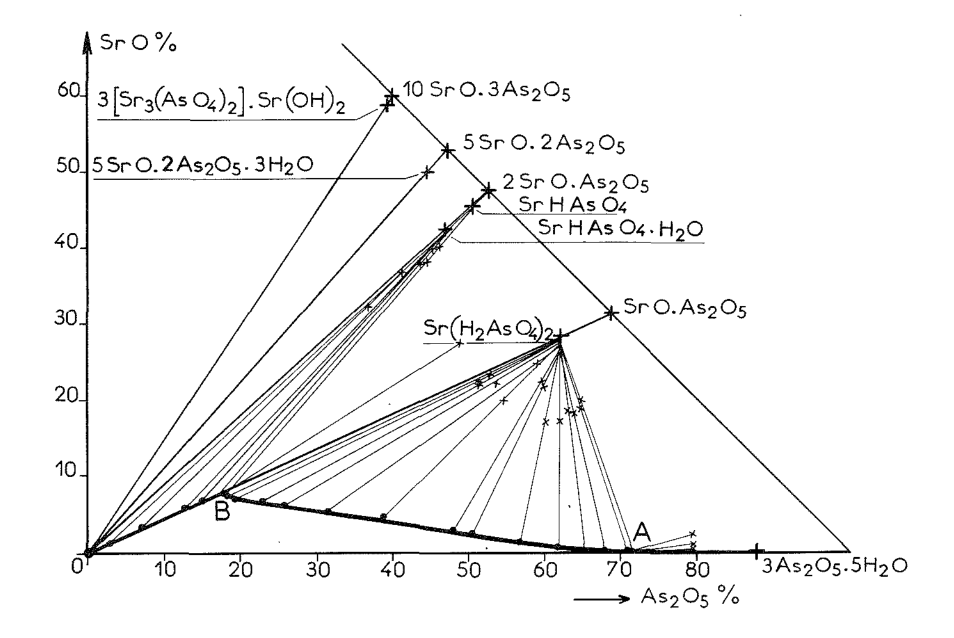
4. en présence de solutions contenant de 3,19 à 0,05 p. cent de SrO et de 6,8 à 0,25 p. cent de As_2O_5 nous avons caractérisé l'orthoarséniate distrontique monohydraté $SrHAsO_4.H_2O$, dénommé par Binas [2] : haidingérite de strontium;

5. le diarséniate pentastrontique trihydraté : $5\,SrO\,.\,2\,As_2O_5\,.\,3\,H_2O$ caractérisé pour la première fois par Guérin et Michel ([4]) à 60°C, apparaît comme une phase stable à 22°C en équilibre avec des solutions dont la composition varie de 0,05 à 0,01 p. cent de SrO et de 0,25 à 0,019 p. cent de As_2O_5. Ce sel serait hydrolysable ([10]);

6. au-delà de ce domaine, c'est l'hydroxyapatite arséniée de strontium $3\,[Sr_3\,(AsO_4)_2]\,.\,Sr\,(OH)_2$, signalée par Iyer et Nabar ([5]) qui existe.

L'absence d'orthoarséniate tristrontique mentionné par divers auteurs à différentes températures paraissait anormale et nous avons voulu la confirmer.

Or, nous avons pu constater que divers échantillons caractérisés par ce rapport stœchiométrique $\rho = SrO/As_2O_5$ voisin de 3 et préparés antérieurement à la température ordinaire ou à une température plus élevée par action de l'acide arsénique sur la strontiane, analysés par spectroscopie X, apparaissaient être des mélanges de diarséniate



pentastrontique trihydraté et d'hydroxyapatite arséniée de strontium. On peut en effet constater qu'un mélange équimolaire de ces deux sels a la même composition centésimale en SrO et en As_2O_5 que l'orthoarséniate tristrontique.

Ceci n'écartait pas la possibilité d'existence d'un orthoarséniate tristrontique hydraté, indiqué par Auger et Ivanoff ([1]) et identifié à 17°C par Guérin et Michel ([4]), qui pouvait être instable.

Cela nous a donc conduit à étendre nos recherches tant à 10 qu'à 60°C. Sans insister sur l'ensemble des résultats obtenus ([7]), indiquons toutefois, d'une part, qu'à 60°C l'arséniate tétrastrontique signalé par Guérin et Michel ([4]) doit être en fait une hydroxyapatite arséniée de strontium souillée de strontiane et que, d'autre part, l'orthoarséniate tristrontique qui n'a pas été caractérisé à 60°C a un domaine d'existence limité mais réel à 10°C, entre un orthoarséniate distrontique sesquihydraté : $SrHAsO_4\,.\,1{,}5\,H_2O$ qui prend naissance à cette

température et l'hydroxyapatite arséniée de strontium $3[Sr_3(AsO_4)_2].Sr(OH)_2$. Il cristallise avec 18 molécules d'eau comme l'avaient indiqué Auger et Ivanoff (1).

Il apparaît que ce sel serait instable et que lorsque l'on cherche à l'obtenir entre 20 et 60°C, par action directe de l'acide arsénique sur de la strontiane, on obtient en réalité le mélange de diarséniate pentastrontique trihydraté et d'hydroxyapatite arséniée de strontium, considéré comme un orthoarséniate tristrontique par divers auteurs.

Notons que l'erreur était d'autant plus aisée que ce mélange, ainsi que le montre l'analyse thermique différentielle (6), se transforme à 505°C en orthoarséniate tristrontique, identifiable par son spectre X de poudre.

Nos déterminations à 10, 22 et 60°C nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

la présence simultanée de l'orthoarséniate tristrontique et du diarséniate pentastrontique trihydraté serait peu compatible puisque seul le premier a été caractérisé à 10°C et le second semblerait n'exister qu'à 22 et 60°C;

alors que l'orthoarséniate distrontique se présente soit anhydre, soit monohydraté à 22°C, il cristallise à 10°C avec 1 ou 1,5 molécules d'eau et est anhydre à 60°C;

signalons enfin qu'il n'existe pas un diarséniate monostrontique comparable aux sels de baryum et de magnésium entre 10 et 60°C.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) V. Auger et N. Ivanoff, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 754.

(2) H. Binas, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Humboldt Universität zu Berlin*, 11, (5), 1962, p. 776; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 347, (3-4), 1966, p. 140.

(3) P. Fleury, *J. Pharm. Chim.*, 21, (7), 1920, p. 385.

(4) H. Guérin et S. Michel, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 1004.

(5) V. J. Iyer et M. A. Nabar, *Naturwissenschaften*, 51, (10), 1964, p. 240.

(6) J. Masson et H. Guérin, *Sur les arséniates de strontium* (en cours de publication), B.S.S.

(7) J. Masson, *Thèse Doct. ès. Sc.*, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 1977.

(8) F. A. H. Schreinemakers, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 75.

(9) H. V. Tartar, M. R. Rice et B. J. Sweo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3949.

(10) Les orthoarséniates distrontiques anhydre et hydraté et le diarséniate pentastrontique trihydraté devraient être hydrolysables, mais ce processus s'effectue avec une telle lenteur que l'on n'obtient pas la formation de composés plus basiques définis.

Laboratoire
de Chimie minérale,
Centre d'Orsay,
Université Paris-Sud,
91405 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire d'amines siliciées à l'octène-1*. Note (*) de **Marie-Josèphe Bourgeois, Robert Lalande** et **Bernard Maillard,** présentée par M. Henri Normant.

A côté du produit de monoaddition normalement attendu, l'addition radicalaire à l'octène-1 de la pipéridine, siliciée ou non, conduit à la dioctyl-2.6 pipéridine dont la formation peut s'expliquer par un transfert radicalaire-1.5.

Di-t-butyl peroxide induces free radical addition of piperidine and N-*trimethylsilyl piperidine to octene*-1, *which leads to octyl*-2 *and dioctyl*-2,6 *amines. A* 1,5 *shift explains the formation of these diadducts.*

Les additions radicalaires d'amines aux alcènes n'ont fait l'objet que de très peu de travaux, puisque seuls, Urry [(1), (2)] et Liska (3), s'y sont intéressés.

Ayant abordé dans des travaux antérieurs les additions radicalaires de dérivés siliciés de composés hydroxylés — alcools et diols (4), acides, diacides et hydroxyacides (5) — et mis en évidence, une certaine influence du groupement $SiMe_3$, nous avons voulu voir si, lors de l'alkylation radicalaire des amines siliciées, cette influence se manifestait également. Nous avons réalisé les additions radicalaires de la pipéridine et de l'isopropylamine siliciées à l'octène-1 amorcées par le peroxyde de ditertiobutyle, et repris la réaction avec les amines dans les mêmes conditions.

L'addition radicalaire de la pipéridine ou de son dérivé silicié conduit à des fractions de monoaddition, avec des rendements respectifs de 20 et 15 % (tous les rendements sont calculés par rapport à l'alcène mis en jeu); on identifie, à côté de l'octyl-2 pipéridine, son isomère (5 % environ de la fraction de monoaddition) provenant de l'addition anti-Kharasch du radical hétérocyclique.

Lors de l'addition du tétrahydropyranne aux alcènes, alcynes et allènes, il a été montré (6) une grande labilité des hydrogènes situés en β de l'hétéroatome. Nous n'avons pu mettre en évidence un tel produit d'addition dans les fractions d'addition de l'hétérocycle azoté, silicié ou non.

Comme Urry (2), nous avons isolé une fraction correspondant à la fixation de deux moles d'octène-1 par mole d'amine — rendement de 8 % pour la pipéridine et 25 % pour son dérivé silicié — et, à l'aide de la CPV, montré qu'elle n'était composée que d'un seul produit. Une étude RMN ^1H a été réalisée afin d'en déterminer la structure. Les spectres des produits d'addition 2/1 ne correspondent pas à la structure d'un télomère (2). En effet, l'intégration montre la présence de seulement deux atomes d'hydrogène sur les carbones situés en α de l'atome d'azote alors que pour le télomère, il y en a trois; le spectre est en accord avec celui d'une dioctyl-2.2 ou 2.6 pipéridine. Une étude RMN ^{13}C permet de lever l'indétermination sur la position des deux substituants. Par la théorie des déplacements chimiques (7) et une technique d'off resonance, l'attribution des signaux correspondant aux carbones 2 et 6 de l'octyl-2 pipéridine a pu être effectuée ($\delta_{C2} = 57 . 10^{-6}$ et $\delta_{C6} = 47{,}3 . 10^{-6}$). Sur le spectre, on observe l'existence d'un signal à $\delta = 57 . 10^{-6}$, alors que vers $47 . 10^{-6}$ il n'y a pas de raie de résonance. On peut donc en conclure que le produit de diaddition est la dioctyl-2.6 pipéridine. L'identité des temps de rétention du produit d'addition 2/1 et du composé obtenu par hydrogénation de la dioctyl-2.6 pyridine en fournit une preuve supplémentaire.

Si l'on analyse les résultats de la littérature, deux explications peuvent être avancées :

— transfert-1.5 au niveau du radical produit d'addition invoqué par Liska (3), lors de

l'addition radicalaire d'amines à des fluoro-oléfines et montré par une étude RPE effectuée par Dixon et coll. ([8]) lors de l'addition du tétrahydrofuranne à l'acide butyne-2 dioïque;

— deux additions successives de l'alcène sur le substrat, si l'on se réfère à l'hypothèse d'Ahlgren ([9]) lors de l'addition du THF au maléate de diméthyle.

1) Attaque en 2
2) $C_6H_{13}-CH=CH_2$
$CH_2-\dot{C}H-C_6H_{13}$
A
Transfert-1,5
ΣH
Attaque en 6
$CH_2-CH_2-C_6H_{13}$
B
1) $C_6H_{13}CH=CH_2$
2) ΣH
$C_6H_{13}-CH_2-CH_2$ $CH_2-CH_2-C_6H_{13}$
ΣH
R=H ou $SiMe_3$

Afin de préciser le mécanisme de formation du produit de diaddition, nous avons essayé de recréer le système dans lequel se situe la compétition entre la pipéridine et l'octyl-2 pipéridine (produit de monoaddition), siliciées ou non.

Pipéridine siliciée ou non	10 moles
Octène-1	1 mole
Octyl-2 pipéridine siliciée ou non	quantité formée dans l'addition normale (0,15 ou 0,2 mole)
PDTB.	0,2 mole

On n'obtient pas plus de dioctyl-2.6 pipéridine qu'en l'absence de produit de monoaddition, ce qui montre que le mécanisme avancé par Ahlgren, à savoir deux additions successives, ne peut être retenu. Dès lors, il semble que le transfert 1.5 soit l'explication la plus plausible concernant la formation du produit de diaddition.

Lorsqu'on analyse la composition de la fraction d'addition 2/1, on ne met pas en évidence le télomère 2/1 (absence en RMN ^{13}C du signal correspondant à $-^{13}CH_2-N-$). Ceci montre que le transfert intramoléculaire s'effectue avec une vitesse très supérieure à la télomérisation. Il est cependant fort difficile de dire s'il en est de même pour le transfert intermoléculaire, c'est-à-dire, savoir si le produit de monoaddition provient de **A**, de **B**, ou de **A** et **B**.

De plus, il est à noter que la présence du groupe $SiMe_3$ sur l'atome d'azote doit influer sur la facilité du transfert intramoléculaire puisque la quantité de produit de diaddition augmente aux dépens de celle du produit de monoaddition lorsqu'on remplace H par $SiMe_3$. Si l'on considère la compétition existant au niveau du radical **A** pour les transferts intra et intermoléculaires, seul un effet stérique paraît être responsable de l'orientation de la réaction, les hydrogènes transférés et les radicaux obtenus étant de même nature.

Par contre, il est difficile de déterminer à quel niveau se situe l'effet apporté par R :

– influence sur la géométrie du radical **A** permettant d'avoir une meilleure colinéarité des atomes intervenant dans le transfert intramoléculaire;

– gêne dans le transfert intermoléculaire au niveau des radicaux **A** ou **B** puisque la molécule et le radical interréagissant pourraient présenter dans l'état de transition deux groupes $SiMe_3$ voisins.

On peut remarquer que les mêmes additions radicalaires réalisées avec l'isopropylamine, siliciée ou non, conduisent à un produit de diaddition constitué uniquement par le télomère (18 % de télomère 2/1 avec l'isopropylamine et 10 % avec la N-triméthysilylisopropylamine). Au niveau des produits de monoaddition, nous constatons une diminution très nette du rendement lorsque nous substituons un hydrogène porté par l'azote par le groupe $SiMe_3$ (32 et 15 %).

En conclusion, contrairement aux résultats obtenus à partir des dérivés hydroxylés, le remplacement des amines par leurs dérivés siliciés n'a pas permis de réaliser l'alkylation radicalaire avec de meilleurs rendements. Avec la pipéridine, nous avons observé la formation de dialkyl-2.6 pipéridine dont la présence peut être attribuée à un transfert intramoléculaire au niveau du radical produit d'addition. L'utilisation du dérivé silicié permet une augmentation de rendement en produit de diaddition au détriment du produit de monoaddition. Cette réaction peut constituer une intéressante voie de synthèse des dialkyl-2.6 pipéridines.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) W. H. URRY, O. O. JUVELAND et F. W. STACEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1155.

(2) W. H. URRY et O. O. JUVELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3322.

(3) F. LISKA, *Collec. Czech. chem. commun.*, 36, 1971, p. 1853.

(4) M. BARATCHART, R. LALANDE, B. MAILLARD et J. MOULINES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 953.

(5) M. BARATCHART, R. LALANDE, B. MAILLARD et J. MOULINES (à paraître).

(6) E. MONTAUDON, J. THEPENIER et R. LALANDE, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1223.

(7) J. B. STOTHERS, ^{13}C *NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York.

(8) W. T. DIXON, J. FOXALL, G. H. WILLIAMS, D. J. EDGE, B. C. GILBERT, H. KAZARIANS-MOGHADDAM et R. O. C. NORMAN, *J. chem. Soc.*, Perkins trans II, 1977, p. 827.

(9) G. AHLGREN, *Acta Chem. Scand.*, B 29, 1975, p. 399.

École nationale supérieure de Chimie,
Laboratoire de Chimie appliquée,
Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CATALYSE. — *Interaction comparée du cyclohexène et du benzène gazeux avec le nickel de Raney.* Note (*) de **Jean-Pierre Candy, Pierre Fouilloux** et **Boris Imelik,** présentée par M. Paul Laffitte.

Chimisorbés sur une surface nue de nickel de Raney, le cyclohexène et le benzène donnent probablement un complexe superficiel identique. Nous avons montré que dans ces conditions le cyclohexène adsorbé est dismuté en benzène et cyclohexane. L'hydrogénation de l'adsorbat se fait à la même vitesse pour les deux hydrocarbures. Par contre, si on a, au départ, de l'hydrogène dans la phase gazeuse, au moment de l'adsorption la réaction est plus rapide de deux ordres de grandeur pour le cyclohexène.

Cyclohexene and benzene are chemisorbed on a bare surface of Raney nickel and give probably the same superficial complex. In these conditions cyclohexene is dismutated in benzene and cyclohexane instantaneously. Further admission of hydrogen on the preadsorbed hydrocarbons, hydrogenates them at the same rate. On the contrary, when one of these reactants is admitted with hydrogen, the reaction rate is two orders of magnitude greater for cyclohexene than for benzene.

Pour transformer une molécule de benzène en cyclohexane, trois molécules d'hydrogène doivent être additionnées au noyau. C'est pourquoi, au cours de son hydrogénation catalytique sur métaux, des étapes intermédiaires paraissent assez probables. Cependant, la première molécule qui se fixe fait disparaître le caractère aromatique. De là découle l'idée que cette étape, très importante, pourrait être limitative pour la vitesse. L'étude du comportement du cyclohexène, qui est un des produits intermédiaires entre le benzène et le cyclohexane, est susceptible de fournir quelques réponses à ce problème.

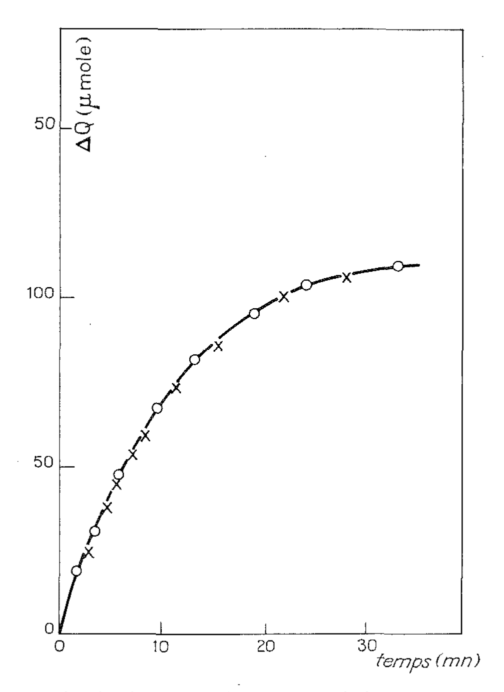
Le nickel de Raney utilisé a déjà été abondamment décrit ([1]). Sa caractéristique essentielle est de ne contenir que des traces d'alumine. Les expériences ont été conduites dans un appareil ultravide capable de détecter et de mesurer avec précision les pressions à la fois des gaz courants et des hydrocarbures marqués au ^{14}C. Des résultats complémentaires ont été obtenus dans un réacteur dynamique à gaz porteur (He) avec un détecteur par chromatographie en phase vapeur.

Le catalyseur est préalablement désorbé sous vide, jusqu'à 350°C par paliers de température, pour éviter son oxydation par les résidus d'eau adsorbée. Simultanément il se dégage la totalité de l'hydrogène qui s'était fixé sur la surface lors de la préparation et la surface spécifique décroît jusqu'à 20 m^2/g. Après refroidissement à la température ambiante, on adsorbe 80 μmoles de cyclohexène dont 34 μmoles sont irréversiblement adsorbées. Après 30 mn, nous refroidissons la partie en « U » de la rampe à l'azote liquide et nous recueillons un mélange qui est analysé par chromatographie en phase vapeur et qui comprend, pour une molécule de benzène, trois molécules de cyclohexène, quatre molécules de cyclohexane et des traces de cyclohexadiène. Outre l'adsorption, il se produit donc une dismutation du cyclohexène en benzène et cyclohexane.

A partir de là, on peut se demander si (oui ou non) une molécule de benzène peut prendre la place d'une molécule de cyclohexène adsorbé par échange moléculaire. Cette expérience est possible en marquant du benzène au ^{14}C puisque dans cette réaction l'intégrité du noyau carboné n'est pas mise en cause. En présence des 34 μmoles de cyclohexène qui restent chimisorbés sur le catalyseur, et après avoir fait le vide, on introduit 65 μmoles de benzène

gazeux marqué au ^{14}C. Ceci, avec le radiomanomètre utilisé [2], représente une radioactivité qui se manifeste par un taux de comptage de 40 000 coups/mn. Si l'échange se produit on devra avoir le même taux de molécules marquées sur la surface et dans la phase gazeuse à l'équilibre et nous compterons 26 000 coups/mn. Ce chiffre est pratiquement atteint à 10 p. cent près en 2 mn de contact et l'analyse par chromatographie de la phase gazeuse démontre la présence uniquement de benzène.

Donc la molécule de cyclohexène est chimisorbée sous une forme qui peut s'échanger avec du benzène radioactif venant de la phase gazeuse et elle y retourne sous forme de benzène. Si nous tentons de faire l'expérience inverse entre le benzène adsorbé marqué au ^{14}C et le cyclohexène à l'état gazeux, la vitesse d'échange est environ dix fois plus lente. Le cyclohexène ne déplace donc pas le benzène chimisorbé.



Hydrogénation en fonction du temps du benzène (○) et du cyclohexane (×) préadsorbés sur la surface nue du catalyseur.

Le cyclohexène est transformé à 90 p. cent en cyclohexane par l'action de l'hydrogène dont la consommation en fonction du temps suit la courbe de la figure. Nous remarquons qu'un résultat identique est obtenu en présence de la même quantité de benzène chimisorbé alors qu'une quantité triple d'hydrogène devrait être nécessaire. Il est donc probable que la molécule de cyclohexène chimisorbé a perdu de l'hydrogène jusqu'à devenir identique à une molécule de benzène chimisorbé.

Sur la surface nue du catalyseur prétraité à 350°C, nous pouvons adsorber 3,44 ml d'hydrogène sous forme dissociée [3]. Quand le catalyseur a fixé 24 μmoles de cyclohexène lié chimiquement, il ne retient plus que 2,10 ml. La différence, soit 1,34 ml, vient de l'encombrement des sites superficiels par l'hydrocarbure. Un calcul simple portant sur

plusieurs expériences, montre que chaque molécule chimisorbée occupe 5 ± 1 sites. Comme le nickel est un métal ferromagnétique, ce nombre peut être accessible par une méthode complètement différente mettant en jeu des mesures d'aimantation à saturation en fonction du taux de recouvrement ([4]). Dans le cas du cyclohexène, on obtient une variation d'aimantation de 2,7 μ_B par molécule, ce qui signifie que, chaque atome de métal étant porteur d'un moment égal à 0,6 μ_B, cinq atomes de nickel sont concernés par l'adsorption d'une molécule. Les deux méthodes donnent donc des résultats concordants et montrent que, lors de sa chimisorption sur une surface nue du nickel, le cyclohexène se dissocie en benzène (qui occuperait un site) et quatre atomes d'hydrogène.

En l'absence d'hydrogène sur la surface, le cyclohexène se chimisorbe donc rapidement sous forme de benzène ce qui explique que son hydrogénation ultérieure donne des résultats identiques à ceux obtenus avec le benzène. Par contre, dans le cas des mesures courantes en réacteur différentiel, l'hydrogène est toujours présent dans le mélange et nous constatons qu'à partir de 6 Torr de pression partielle le taux de transformation en cyclohexane est de 96 p. cent alors que pour le benzène et dans les mêmes conditions il est inférieur à 0,5 p. cent.

En l'absence d'hydrogène dans le gaz vecteur He, l'analyse des gaz correspond à l'équation qui suit et confirme l'adsorption dissociative du cyclohexène dans ces conditions

$$3\,C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2\,C_6H_{12}.$$

En conclusion, le cyclohexène adsorbé est, en l'absence d'hydrogène, dismuté en benzène et cyclohexane. A l'état adsorbé, les deux molécules donnent un complexe superficiel identique qui explique la facilité avec laquelle on réalise l'échange moléculaire entre cyclobenzène adsorbé et benzène gazeux. Par contre, si la surface est déjà occupée par du benzène, la réaction inverse avec le cyclohexène gazeux est lente, ce qui prouve que ce dernier a de la difficulté à déplacer le benzène. En outre, la réaction de dismutation est suffisamment rapide pour qu'une réaction d'hydrogénation ultérieure de l'un ou l'autre hydrocarbure adsorbés se fasse à une vitesse exactement identique. Dans le cas où le mélange hydrocarbure-hydrogène est admis sur le catalyseur, la réaction d'hydrogénation qui en résulte est plus de deux ordres de grandeur plus rapide pour le cyclohexène que pour le benzène. Il semble donc difficile d'admettre qu'elle constitue une étape limitative dans la transformation benzène-cyclohexène. Pour tenter d'expliquer les résultats de cette étude, il eût été dangereux de tirer des conclusions de l'interaction séparée des deux réactifs (hydrogène et cyclohexène) avec la surface, le comportement de l'un étant radicalement modifié par la présence de l'autre.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

([1]) P. Fouilloux, G. A. Martin, A. J. Renouprez, B. Moraveck, B. Imelik et M. Prettre, *J. Catal.*, 25, 1972, p. 212-222.

([2]) J. P. Candy, P. Fouilloux et P. Bussière, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 14, 1973, p. 145-154.

([3]) G. A. Martin et P. Fouilloux, *J. Catal.*, 38, 1975, p. 231.

([4]) J. P. Candy, J. A. Dalmon, P. Fouilloux et G. A. Martin, *J. Chem. Phys.*, 72, 1975, p. 1075.

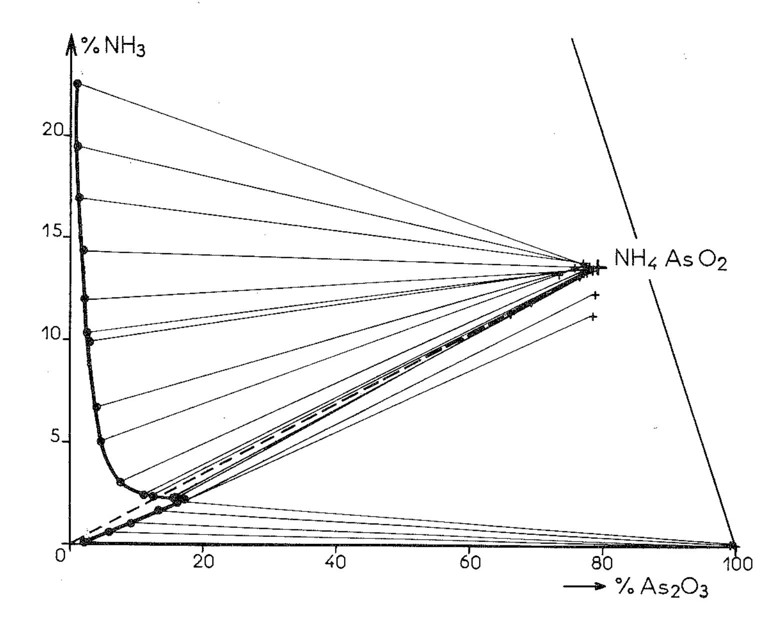
Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le méta-arsénite d'ammonium* NH_4AsO_2. Note (*) de **Catherine Lamic, Jeannine Masson, Ferdinand d'Yvoire** et **Henri Guérin,** présentée par M. Paul Laffitte.

Le méta-arsénite d'ammonium NH_4AsO_2 a été caractérisé dans le système NH_3-As_2O_3-H_2O à 22°C. Il cristallise avec une maille monoclinique : $a = 5{,}357$, $b = 4{,}757$, $c = 12{,}309$ Å, $\beta = 90{,}25°$, $Z = 4$; groupe spatial probable : $P\ 2_{1/c}$.

Ammonium metaarsenite NH_4AsO_2 *has been characterized in the system* NH_3-As_2O_3-H_2O *at* 22°C. *It crystallizes with a monoclinic cell:* $a = 5{,}357$, $b = 4{,}757$, $c = 12{,}309$ Å, $\beta = 90{,}25°$, $Z = 4$; *probable space group:* $P\ 2_{1/c}$.

Plusieurs arsénites d'ammonium ont été signalés dans des travaux anciens (1). Mais, dans le système NH_3-As_2O_3-H_2O à 30°C, Schreinemakers et de Baat (2) n'ont caractérisé de façon sûre que le méta-arsénite NH_4AsO_2. Ils considèrent cependant l'existence de l'ortho-arsénite $NH_4H_2AsO_3$ comme possible. Ces auteurs ont limité leur étude du système au domaine correspondant aux solutions saturées de concentration en NH_3 inférieure à 14,3 p. cent.



Nous avons réexaminé ce système par la méthode des restes, à 22 ± 2°C et dans un domaine de concentration des solutions en NH_3 plus étendu : 0 à 22,5 p. cent. Le diagramme obtenu, reproduit ci-dessus, ne révèle la présence que du seul arsénite NH_4AsO_2. Ce sel est en équilibre avec des solutions dont la composition varie de 17,3 p. cent en As_2O_3 et 2,19 p. cent en NH_3 (solution saturée en NH_4AsO_2 et As_4O_6) à 0,89 p. cent en As_2O_3 et 22,5 p. cent en NH_3 (limite du domaine de nos mesures). Il présente une solubilité congruente de 16,9 g de NH_4AsO_2 pour 100 g de solution. A 30°C, Schreinemakers et de Baat ont trouvé 19,2 p. cent.

TABLEAU

d_{mes}	i	d_{calc}	h k l	d_{mes}	i	d_{calc}	h k l
6,156	F	6,154	0 0 2			2,0254	2 1 3
5,358	m	5,357	1 0 0	2,0245	f	2,0248	2 0 $\bar{4}$
4,049	m	4,050	1 0 $\bar{2}$			2,0215	1 1 5
4,032	ttf	4,032	1 0 2	2,0159	f	2,0160	2 0 4
3,763	mf	3,764	0 1 2	1,9186	tf	1,9195	1 2 3
3,556	ttF	3,557	1 1 0			1,9186	1 0 $\bar{6}$
3,418	f	3,420	1 1 $\bar{1}$	1,9132	ttf	1,9130	1 0 6
		3,415	1 1 1	1,8816	mF	1,8819	0 2 4
3,0838	F	3,0836	1 1 $\bar{2}$	1,8631	tf	1,8630	2 1 $\bar{4}$
3,0762	F	3,0772	0 0 4	1,8565	tf	1,8562	2 1 4
		3,0758	1 1 2	1,7857	mf	1,7857	3 0 0
2,6849	m	2,6838	1 1 3	1,7789	F	1,7793	1 1 $\bar{6}$
2,6786	F	2,6786	2 0 0			1,7785	2 2 0
2,6643	ttf	2,6633	1 0 4	1,7753	m	1,7749	1 1 6
2,4602	f	2,4600	2 0 $\bar{2}$	1,7606	tf	1,7610	2 2 $\bar{1}$
2,4524	f	2,4522	2 0 2			1,7595	2 2 1
2,3787	tF	2,3785	0 2 0	1,7170	mf	1,7170	3 0 $\bar{2}$
		2,3353	0 2 1	1,7126	ttf	1,7130	3 0 2
2,3336	mf	2,3340	2 1 0	1,7100	mf	1,7105	0 2 5
		2,3306	1 1 $\bar{4}$			1,7099	2 2 $\bar{2}$
2,3239	f	2,3239	1 1 4	1,7073	mf	1,7073	2 2 2
2,2948	tf	2,2948	2 1 $\bar{1}$	1,6718	m	1,6718	3 1 0
		2,2916	2 1 1	1,6320	tf	1,6321	2 0 $\bar{6}$
2,2182	mF	2,2186	0 2 2			1,6309	1 2 $\bar{5}$
2,1847	mf	2,1864	0 1 5	1,6251	f	1,6253	2 0 6
		2,1851	2 1 $\bar{2}$	1,6151	m	1,6150	3 1 $\bar{2}$
2,1733	f	2,1739	1 2 0	1,6120	m	1,6117	3 1 2
2,1401	tf	2,1414	1 2 $\bar{1}$	1,5535	m	1,5535	0 2 6
		2,1401	1 2 1				
		2,0515	0 0 6				
2,0511	mF	2,0509	1 2 $\bar{2}$				
		2,0486	1 2 2				

Le méta-arsénite d'ammonium se décompose lentement à l'air à la température ordinaire en laissant un résidu de As_4O_6 (arsénolite). La réaction est fortement catalysée par la vapeur d'eau.

Le diagramme X de poudre du composé NH_4AsO_2 (tableau ci-dessus) s'interprète à l'aide d'une maille monoclinique de paramètres :

$$a = 5{,}357 \pm 0{,}002 \text{ Å}, \quad b = 4{,}757 \pm 0{,}002 \text{ Å}, \quad c = 12{,}309 \pm 0{,}004 \text{ Å},$$
$$\beta = 90{,}25 \pm 0{,}03°, \quad V = 313{,}7 \text{ Å}^3.$$

Les extinctions systématiques relevées sont : raies $h\ 0\ l$ pour l impair et raies $0\ k\ 0$ pour k impair (vérifié pour $k=1$ et 3). Elles correspondent au groupe d'espace $P\ 2_{1/c}$.

La masse volumique n'a pu être mesurée par la méthode pycnométrique avec une précision convenable en raison de la décomposition spontanée du produit en l'absence de sa solution. On peut toutefois admettre que la maille contient un nombre Z de groupements formulaires égal à 4. En effet, le volume V/Z correspondant est 78,4 Å^3, et la comparaison de cette valeur

aux volumes V/Z relatifs à $KAsO_2$ (3), 71,4 $Å^3$, et $NaAsO_2$ (4), 61,7 $Å^3$, est très satisfaisante compte tenu des encombrements relatifs de NH_4^+, K^+ et Na^+. La masse volumique calculée à partir des paramètres de la maille en admettant Z = 4 est 2,646 $g.cm^{-3}$.

(*) Séance du 10 octobre 1977.

(1) *Gmelins Handb. der anorg. Chem.*, Verlag, Berlin, Ammonium, 8e éd., 1936, p. 443.
(2) F. A. H. Schreinemakers et W. C. de Baat, *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 17, 1915, p. 1111.
(3) J. Masson, *Thèse de doctorat ès sciences*, Orsay, 1977.
(4) J. W. Menary, *Acta crystallogr.*, 11, 1958, p. 742.

Laboratoire de Chimie des Gaz et Combustibles, Université Paris-Sud,
Bât. 414,
91405 *Orsay*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de l'humidité dans la réaction de nitruration du composé* LiC_6. Note (*) de **Mohamed El Makrini, Daniel Guerard, Philippe Lagrange** et **Albert Hérold,** transmise par M. Jean Barriol.

L'eau constitue un inhibiteur permanent pour la réaction de nitruration du composé LiC_6. Seul, l'azote desséché peut réagir sur ce composé : on obtient alors un mélange de nitrure de lithium et du composé LiC_{18} de troisième stade. Toutefois, il n'est pas exclu que l'humidité, à l'état de traces, ne catalyse cette même réaction.

The nitridation of the compound LiC_6 *is permanently inhibited by the presence of water. Only dehydrated nitrogen is able to react with this compound: one obtains a mixture of lithium nitride and the compound* LiC_{18} *which belongs to the third stage. However, it is possible that a very small amount of water may catalyze the reaction.*

Les composés d'insertion des métaux alcalins lourds dans le graphite se montrent très réactifs vis-à-vis des gaz. Ce phénomène a fait l'objet de plusieurs études [([1]) à ([4])]. Par contre, la réactivité des composés d'insertion graphite-lithium, synthétisés plus récemment ([5]), n'a encore été que peu étudiée ([6]).

L'action de l'hydrogène sur le composé de premier stade LiC_6 entraîne la destruction du composé d'insertion, par formation de l'hydrure de lithium. Toutefois, la réaction n'apparaît qu'à une température supérieure à 70°C ([6]).

Les travaux de Fromont ont montré que l'azote sec ne réagit pas avec le lithium à la température ambiante; mais la présence d'eau catalyse la réaction de nitruration du lithium métallique ([7]). Une série d'expériences a été effectuée afin de vérifier s'il en était de même pour le lithium inséré dans le graphite.

Le composé LiC_6 est préparé par compression d'un mélange de poudres de graphite et de lithium ([5]). Il s'agit de graphite de Ceylan, purifié au chlore à 3 000°C et refroidi sous argon. Sa granulométrie est de 40 μ.

La nitruration de LiC_6 est suivie par voie manométrique. Tous les transferts sont effectués en boîte à gants. Le réacteur, en verre « Pyrex », est préalablement dégazé par chauffage sous vide.

L'azote industriel ([9]) commence à réagir sur le composé jaune LiC_6 après quelques minutes de latence (diffractogramme du composé de départ, *fig.* A). Toutefois, la réaction ne se produit qu'au contact de la paroi de verre et s'arrête au bout de 30 mn environ. La partie en contact avec le verre s'agglomère en devenant noire, tandis que le reste du composé conserve sa couleur et semble inaltéré, avec cependant une légère coloration brune en surface.

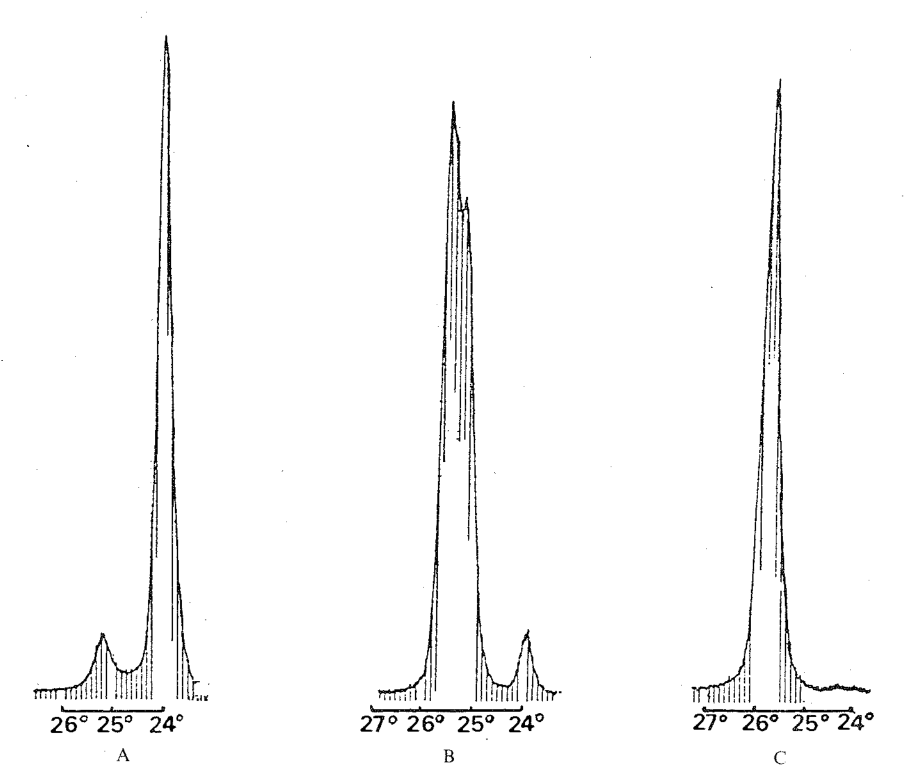
Après 48 h, aucune nouvelle fixation d'azote n'a eu lieu. Ceci laisse supposer que si l'humidité a été fixée par le produit, la nitruration devient impossible, faute de catalyseur. Si l'on remplace l'azote resté en présence du composé par de l'azote humide, la réaction ne se poursuit toujours pas.

L'analyse radiocristallographique de la fraction qui a réagi indique une formation importante de nitrure de lithium et de composé de deuxième stade LiC_{12}. Quant à la fraction restée jaune, elle est constituée de composé de départ quasiment inaltéré.

D'autres expériences ont été réalisées en faisant agir sur le composé LiC_6 de l'azote diversement chargé en humidité. La pression totale est toujours voisine de 200 Torr.

(*a*) L'azote saturé en eau à la température ambiante (25°C, 20 Torr) ne réagit pas du tout avec le composé d'insertion, en dehors d'une fine couche noire à la surface libre de la poudre.

(*b*) L'azote saturé en eau à 0°C (glace fondante, 4,6 Torr) se comporte de la même façon que précédemment.



Diffractogrammes des produits à divers taux de nitruration (Anticathode : Mo).

(*c*) L'azote saturé en eau à −78,5°C (carboglace 5,6 . 10^{-4} Torr) réagit avec le composé dans toute sa masse. La réaction est immédiate et se poursuit pendant quelques heures. Le produit final est constitué de nitrure et d'un mélange de composés des trois premiers stades, le troisième étant prépondérant (diffractogramme, *fig.* B).

(*d*) L'azote saturé en eau à −195°C (azote liquide) réagit comme précédemment. Mais le produit final contient du nitrure et presque uniquement du composé de troisième stade LiC_{18}.

(*e*) L'azote desséché sur le composé KC_8 [10] conduit encore à un mélange final de nitrure et de composé de troisième stade seulement (diffractogramme, *fig.* C).

Cet ensemble de résultats indique clairement que l'eau est un *inhibiteur* pour la réaction de nitruration de LiC_6. Plus l'azote est sec, et plus la réaction est importante, le terme ultime étant toutefois le mélange de nitrure et du composé de troisième stade LiC_{18}.

La pression d'eau correspondant à la température de sublimation de la carboglace est caractéristique de l'évolution du phénomène d'inhibition. Dans ce cas, la réaction, qui a lieu

dans toute la masse du composé, s'arrête avant d'atteindre son terme ultime (composé de troisième stade, seul, et nitrure).

Lorsque le composé LiC_6 est soumis à une atmosphère d'azote humide, le phénomène d'inhibition apparaît, et il persiste si l'on remplace l'azote humide par de l'azote parfaitement sec. Ceci indique le caractère permanent de l'inhibition par l'humidité.

Le lithium inséré dans le graphite ne se nitrure que si l'azote est sec, l'humidité ayant un rôle d'inhibiteur permanent dans cette réaction. Compte tenu des conditions expérimentales, il n'est toutefois pas exclu que la présence d'eau en très faible quantité ne soit nécessaire pour que se produise la réaction de nitruration. Dans ce cas, l'eau serait à la fois catalyseur (à l'état de traces) et inhibiteur (en quantité plus importante), selon deux mécanismes distincts.

On pourrait penser que le phénomène d'inhibition est lié à la formation d'une couche étanche d'hydroxyde de lithium sur tous les bords des feuillets graphitiques. Le métal inséré resterait alors inaccessible à la nitruration.

D'autre part, il est intéressant de remarquer qu'une fois le troisième stade atteint, la réaction de nitruration s'arrête. Ce phénomène pourrait s'expliquer par des raisons d'ordre thermodynamique : le lithium, plus fortement sollicité par les feuillets graphitiques, devient insensible à l'action de l'azote. Une seconde explication serait de nature cinétique : enfermé entre les feuillets graphitiques, plissés par suite de l'appauvrissement en métal du composé [8], le lithium disparaitrait de la bordure des feuillets et ne pourrait ainsi entrer en contact avec le gaz.

(*) Séance du 10 octobre 1977.

[1] R. DIEBOLD et A. HEROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 578.
[2] N. DAUMAS, *Thèse docteur-ingénieur*, Nancy, 1970.
[3] D. SAEHR et A. HEROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3130.
[4] M. COLIN et A. HEROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1982.
[5] D. GUERARD et A. HEROLD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 571.
[6] D. GUERARD, *Thèse*, Nancy, 1974.
[7] M. FROMONT, *Thèse docteur-ingénieur*, Nancy, 1967.
[8] N. DAUMAS et A. HEROLD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 373.

[9] Azote de la Société « l'Air Liquide » : qualité « R », $O_2 < 10$ vpm; $H_2 < 5$ vpm; A = 1 000 vpm; $H_2O < 10$ vpm.

[10] En outre, le composé KC_8 débarasse l'azote de ses traces d'oxygène ($O_2 < 0,1$ vpm).

Laboratoire
de Chimie minérale appliquée,
associé au C.N.R.S.,
L.A. n° 158,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — CO *sur* Ni (111) *: observation des vibrations par réflexion inélastique d'électrons de faible énergie.*

Note (*) de **Jean-Claude Bertolini, Gisèle Dalmai-Imelik** et **Jacques Rousseau,** présentée par M. Paul Laffitte.

La spectroscopie vibrationnelle par réflexion inélastique des électrons de faible énergie révèle 3 modes de vibrations pour la molécule de CO chimisorbée irréversiblement, à température ambiante sur la face (111) du nickel, à 47 meV, 79 meV et aux environs de 230 meV. Ces valeurs témoignent en faveur d'un mode de fixation de la molécule sous forme « pontée » prédominant dans les surstructures ordonnées $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R 30° et C (4×2).

Low energy electron loss spectra obtained after CO *chemisorption, at room temperature on* Ni (111) *exhibit* 3 *peaks at* 47 meV, 79 meV *and about* 230 meV *due to excitations of the chemisorbed molecule vibrations. These values accord with a "bridged type" fixation of the molecule for the two ordered structures* $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R 30° *and* C (4×2).

Les propriétés vibrationnelles des molécules adsorbées sur faces de monocristaux métalliques peuvent être étudiées par réflexion inélastique des électrons de faible énergie. Les sections efficaces d'interaction électron-oscillateur de surface dépendent principalement de l'énergie des électrons incidents, de la composante normale du moment dipolaire dynamique de la vibration considérée et des caractéristiques du spectromètre [([1]), ([2])]. Les mesures des sections efficaces et des fréquences puis l'assignation des vibrations de surface contribuent à la connaissance des structures électroniques et géométriques des espèces chimisorbées.

Afin de préciser le mode de fixation du monoxyde de carbone sur la face (111) du nickel, nous avons étudié la chimisorption de CO à l'aide de la spectroscopie vibrationnelle par réflexion inélastique des électrons de faible énergie, couplée avec la diffraction des électrons lents (DEL) et les mesures des variations du travail d'extraction des électrons ($\Delta\varphi$). L'appareillage est décrit par ailleurs ([3]).

La surface propre, obtenue par bombardement ionique et recuits successifs, est contrôlée par spectroscopie Auger. Le recouvrement θ_{CO} est déterminé à partir des mesures de $\Delta\varphi$ ([4]). L'adsorption de CO sur le cristal, à température ambiante, conduit aux surstructures ordonnées suivantes :

$$\text{Ni (111) } (\sqrt{3}\times\sqrt{3}) \text{ R } 30° \text{ CO} \quad \text{pour} \quad \theta_{CO} \leqq 0,33$$

$$\text{Ni (111) C } (4\times 2) \text{ CO} \quad \text{pour} \quad 0,33 < \theta_{CO} \leqq 0,50$$

$$\text{Ni (111) hexagonale compacte CO} \quad \text{pour} \quad \theta_{CO} = 0,53$$

Dans ce travail nous nous sommes limités à l'étude de la fraction irréversiblement adsorbée à température ambiante qui correspond à un recouvrement $\theta_{CO} = 0,41$.

La figure 1 représente le spectre de pertes électroniques obtenu après une exposition de 0,6 L, à température ambiante ($\theta_{CO} \simeq 0,2$). Ce spectre révèle 3 pics à 47 ± 3, 79 ± 3 et 231 ± 1 meV, ce dernier présentant un épaulement qu'on peut considérer comme une contribution d'une perte de plus haute énergie (252 ± 5 meV) et de faible intensité. Il lui correspond le diagramme DEL caractéristique de la structure $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R 30°. Le passage à la structure C (4×2), obtenu par une augmentation de l'exposition, s'opère sans modification fondamentale du spectre et avec une croissance monotone de φ. On note

cependant une augmentation régulière de la fréquence de la vibration « ν_{CO} » (de 225 à 237 meV) liée à la diminution de la rétrodonation d'électrons métalliques sur les orbitales π^* antiliantes de la molécule de CO chimisorbée lorsque le taux de recouvrement θ_{CO} augmente (de 0 à 0,41) ([5]).

La grande intensité de la perte principale à 231 meV (ν_{CO}) suggère une orientation de la liaison C — O normale à la surface, en bon accord avec les résultats de photo-émission ([6]), la liaison molécule-métal étant assurée par l'atome de carbone. Dans le cas du complexe Ni $(CO)_4$, la vibration ν_{CO} se manifeste à 253 meV ([7]). Sur faces monocristallines de métaux de transition (tableau I) et aussi sur poudres de nickel ([10]), elle a été observée dans deux plages de valeurs, au voisinage de 255 et 235 meV qu'on associe respectivement à des modes de fixation sous forme *linéaire* et *multiliée*. Dans le cas présent, nous pouvons supposer que nous sommes en présence d'une forme « multiliée » quoiqu'une faible fraction de forme « linéaire » ne puisse être exclue à cause de l'existence de l'épaulement à 252 meV (*fig.* 1).

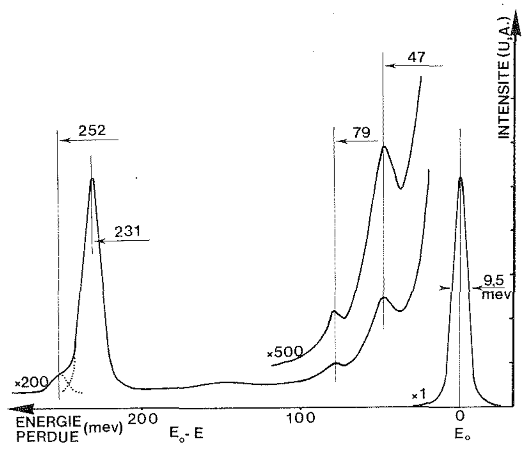


Fig. 1. — Spectre de vibration du CO adsorbé sur Ni (111) (énergie incidente 3 eV, $\theta_{CO} \simeq 0,2$).

Lors de la chimisorption de CO sur Pt (111), le changement de structure : $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R 30° → C (4 × 2) s'effectue avec apparition d'une forme *pontée* qui se juxtapose à la forme « linéaire » initiale ([6]) et changement de sens de variation de $\Delta\varphi$ ([11]). En comparaison, sur Ni (111), le fait que le même changement de structure se produise avec variation monotone de $\Delta\varphi$ et sans modification fondamentale du spectre de pertes est une forte présomption en faveur de la persistance d'un même mode de fixation de la molécule. Parmi les diverses possibilités de disposer les molécules de CO sur les sites géométriques d'une face (111) (*fig.* 2), on peut donc envisager préférentiellement la séquence « $b \to e$ » qui conserve le même mode de fixation de la molécule, quand on passe d'une structure à l'autre : mode « ponté », où l'atome de carbone est lié à deux atomes de nickel.

Pour ce modèle d'adsorption, l'édifice Ni_2 (CO) considéré comme une « molécule » présente la symétrie C_{2v} et possède 6 modes fondamentaux de vibrations ([12]) :

(i) 3 modes totalement symétriques : « ν_{C-O} », « ν^{s}_{M-C} » et « δ_{M-C-M} » polarisés perpendiculairement à la surface;

(ii) 3 modes asymétriques : « ν^{as}_{M-C} », « δ_{M-C-O} » dans le plan et « Δ_{M-C-O} » hors du plan de la molécule polarisés parallèlement à la surface.

Le pic à 231 meV étant attribué à la vibration ν_{C-O} ([5]), pour l'identification des autres vibrations on peut s'appuyer sur les équations du système vibratoire obtenues dans l'approximation des forces de valence ([12]). Pour des longueurs de liaison $d_{Ni-C} = 1{,}90$ Å et $d_{C-O} = 1{,}17$ Å observées dans les anions carbonyles polynucléaires contenant des CO

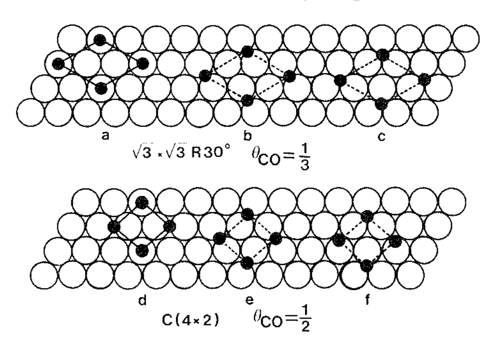


Fig. 2. — Représentation des sites de fixation du CO sur Ni (111) correspondant aux surstructures observées.

« pontés » ([13]) on obtient les solutions présentées dans le tableau II. Une étude complémentaire de l'influence des constantes de forces et des paramètres géométriques montre que seuls k_{C-O} et k_{M-C} agissent notablement sur « ν_{C-O} » et « ν^{s}_{M-S} » et que « δ_{M-C-M} » possède toujours une énergie inférieure à celle du plus haut phonon du nickel (35,5 meV). En conséquence deux seulement des trois vibrations polarisées perpendiculairement à la surface sont observables et se manifestent effectivement par les deux pics de pertes les plus intenses à 231 et 41 meV.

TABLEAU I

Caractéristiques de la chimisorption de CO
sur quelques faces métalliques monocristallines

Température (K)	Surstructure	Fréquences observées en spectroscopie vibrationnelle (meV) — Vibration symétrique ν_{M-C}	Vibrations asymétriques	Vibration de valence ν_{C-O}	Mode de Fixation
		Substrat Pt (111) ([8])			
320	($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R 30°	58	–	258	Linéaire
	C (4 × 2)	58 et 45	Non observées	261 et 232	Linéaire et ponté
		Substrat Ni (111) (ce travail)			
300	($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R 30°, C (4 × 2)	47	79	225 ↓ 237	Ponté
		Substrat (100) ([9])			
293	C (2 × 2)	59,5	–	256,5	Linéaire
173	Non ordonnée	44,5	81,5	239,5	Ponté

TABLEAU II

Valeurs des fréquences et des constantes de forces de la « molécule » Ni_2CO *calculées à partir des équations du système vibratoire* ([12])

Masse (g)	M_{Ni}	59	∞ (réseau rigide)
Énergies de vibrations (meV)	« ν_{C-O} »	231	231
	« ν^{s}_{M-C} »	47	47
	« δ_{M-C-M} »	14	0
	« ν^{as}_{M-C} »	79	79
	« δ_{M-C-O} »	26	18
Constante de forces (mdyn/Å)	k_{C-O}	13,4	13,2
	k_{M-C}	1,4	2
	$\dfrac{k\,\delta}{(d_{Ni-C})^2}$	0,1	0,1
	$\dfrac{k\,\delta'}{(d_{Ni-C})^2}$	0,11	0,085

Le pic à 79 meV correspondrait donc à une vibration polarisée surtout parallèlement à la surface : « ν^{as}_{M-C} ». La vibration « δ_{M-C-O} » tombe dans la bande de phonons du métal (tableau II). Dans cette interprétation une ambiguïté demeure sur l'énergie de la vibration « Δ_{M-C-O} » qui ne dépend que des caractéristiques géométriques du modèle et de la constante de déformation k_Δ ([12]) hors du plan de la molécule.

En conclusion, on remarque que le modèle « moléculaire » Ni_2CO permet une interprétation du spectre vibrationnel observé après adsorption de CO sur Ni (111) sur la base des vibrations « ν_{C-O} » à 231 meV, « ν^{s}_{M-C} » à 47 meV et « ν^{as}_{M-C} » à 79 meV avec des valeurs de constantes de forces raisonnables.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

(1) E. EVANS et D. L. MILLS, *Phys. Rev.*, B, 5, 1972, p. 4126.
(2) F. DELAHAYE, A. LUCAS et G. D. MAHAN, Communication personnelle.
(3) J. C. BERTOLINI, G. DALMAI-IMELIK et J. ROUSSEAU, *J. Microscopie et Spectroscopie Électroniques* (sous presse).
(4) K. CHRISTMANN, O. SCHOBER et G. ERTL, *J. Chem. Phys.*, 60, 1974, p. 4719.
(5) J. C. BERTOLINI, G. DALMAI-IMELIK et J. ROUSSEAU, *Third Interdisciplinary, Surface Science Conference*, York, mars 1977.
(6) P. M. WILLIAMS, P. BUTCHER, J. WOOD et K. JACOBI, *Phys. Rev.*, B, 14, 1976, p. 3215.
(7) P. W. JOLLY et G. WILKE, *The Organic Chemistry of nickel*, Academic Press, Londres, 1974, p. 10 et 22.
(8) H. FROITZHEIM, H. HOPSTER, H. IBACH et S. LEHWALD, *Appl. Phys.*, 13, 1977, p. 147.
(9) S. ANDERSSON, *Solid State Communication*, 21, 1977, p. 75.
(10) M. PRIMET, J. A. DALMON et G. A. MARTIN, *J. Catal.*, 46, 1977, p. 25.
(11) G. ERTL, M. NEUMANN et K. M. STREIT, *Surface Sc.*, 64, 1977, p. 393.
(12) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, éd., New York, 1945, p. 65 et 180.
(13) J. C. CALABRESE, L. F. DAHL, P. CHINI, G. LONGONI et S. MARTINENGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1974, p. 2626.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, boulevard du 11-Novembre-1918,
69626 Villeurbanne Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Limites de la réfrigération solaire dans les pays tropicaux.* Note (*) de **Jean Fléchon**, présentée par M. Ivan Peychès.

On examine les possibilités de réfrigération solaire par utilisation de capteurs plans associés à un bouilleur contenant un mélange binaire NH_3, H_2O ou NH_3. NaSCN. On montre, à partir des diagrammes (1/T) log p qu'en zone tropicale, l'absorption sèche ($CaCl_2$, 8 NH_3) semble la solution la meilleure.

We examine the possibilities of solar refrigeration by the use of plan collectors associated with a boiler containing a binary solution NH_3, H_2O *or* NH_3, NaSCN. *Starting with the diagrams* (1/T) log p *it is shown, that in tropical zones, the dry absorption* ($CaCl_2$, 8 H_2O) *seems to be the better solution.*

Une étude systématique des insolateurs plans [(1), (2), (3)] nous a permis de définir une température limite d'équilibre pour un collecteur soumis à un rayonnement global donné dans des conditions réelles définies. Des considérations cinétiques (4) ont montré que la durée d'insolation impose, pour le capteur, la définition d'un temps de relaxation compatible avec la nécessité d'atteindre une température suffisante afin de le rendre utilisable.

L'examen de ces divers paramètres conduit, en considérant les facteurs climatiques d'un lieu donné, à une optimisation du récepteur utilisable, dans nos régions, pour le chauffage, et pour la réfrigération dans les pays tropicaux.

Le but de la présente étude est de montrer que les réfrigérateurs solaires à absorption associés à un capteur plan ne peuvent valablement fonctionner que dans des limites rigoureusement définies.

Par ailleurs des appréciations divergentes [(5), (6)] étant formulées sur les performances comparées dans des mélanges binaires ammoniac-eau, ammoniac-sulfocyanure de sodium, il convient de faire le point à partir de données thermodynamiques indiscutables.

MÉTHODE D'ÉTUDE. — Fixons le départ du cycle au début du jour lorsque la solution binaire atteint, dans le bouilleur, sa concentration maximale en ammoniac soit C_0. C_0 dépend de la température ambiante supposée être égale à celle du bouilleur Ta_0 et de T_e température à l'évaporateur. En effet le diagramme (1/T) log p pour le mélange eau-ammoniac de Bosnjakovic et Wucherer (7) et les résultats de George C. Blytas et Farrington Daniels (8) pour le mélange NH_3, NaSCN qui permettent d'associer à T_e la pression de NH_3 pur, est égale à celle du mélange à Ta_0 de concentration C_0. Nous connaissons ainsi C_0 de la solution concentrée.

L'énergie solaire échauffe la solution grâce à l'insolateur. Soit T_m la température maximale atteinte par le mélange. La vaporisation de l'ammoniac est suivie d'une liquéfaction au condenseur supposé à la température T_c. Comme précédemment les mêmes diagrammes permettent d'associer à T_c la pression maximale de NH_3 pur, pression égale à celle régnant dans le bouilleur qui renferme maintenant la solution pauvre en NH_3 et de concentration C_1. Pour que l'appareil fonctionne il faut que $\Delta C\ (\%) = C_0 - C_1$ soit positif dans les conditions de l'expérience.

Ainsi les couples Ta_0, T_e et T_m, T_c imposent rigoureusement à ΔC (%) une valeur fixe en supposant l'équilibre thermodynamique réalisé. En fait, cette valeur représente une limite supérieure de l'espérance envisagée pour le système. Comme nous l'avons montré dans l'étude des collecteurs plans, les considérations statiques sont largement influencées par les phénomènes cinétiques dont le plus important est ici la vitesse d'absorption de l'ammoniac par la solution durant la nuit.

DONNÉES DU PROBLÈME EN ZONE TROPICALE. — Nous référant aux statistiques relevées en 20 ans par la station météorologique de Bamako (Mali) nous notons que la saison chaude a lieu entre mars et juin avec un maximum moyen ambiant de 40°C, avec un minimum moyen ambiant de 26°C.

Durant cette période l'insolation n'est pas toujours importante, les aérosols et la brume de sable étant abondants.

Nous pouvons, à partir d'expériences faites sur place, retenir pour :

Ta_0 (°C)	20	25	30	T_m (°C)	90	100	120	140
T_e (°C)	−10	−5	0	T_c (°C)	30	40	50	–

RÉSULTATS. — Ils sont immédiatement obtenus par simple consultation des diagrammes cités et peuvent prendre 2 formes :

(a) *Résultat général*. — La figure 1 donne la richesse des solutions NH_3, H_2O (I) et NH_3, NaSCN (II) en fonction de la température maximale atteinte par l'insolateur-bouilleur

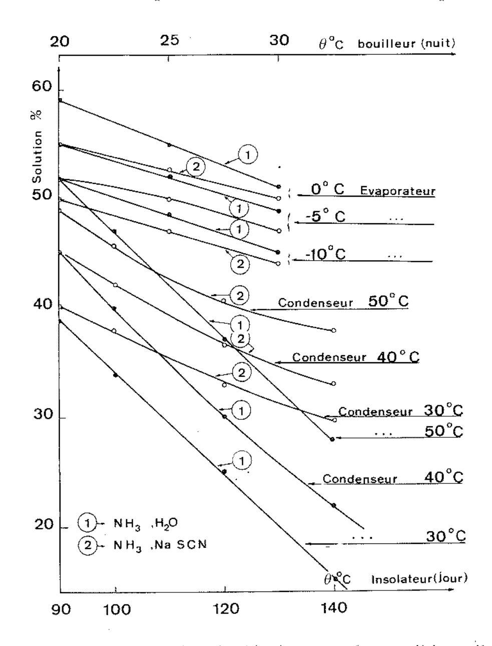


Fig. 1. — Concentration des binaires dans les conditions d'emploi.

lorsque le condenseur est porté successivement aux 3 températures définies plus haut (solutions pauvres).

Sur le même diagramme sont notées les concentrations en fonction de Ta_0 et T_e (solutions riches) correspondant à 3 valeurs de Ta_0 et à 3 valeurs de T_e).

On constate qu'à 90°C l'appareil seul est inutilisable à la saison chaude. Nous avons tiré une conclusion semblable pour le chauffage dans l'est de la France en hiver [9].

Il faut un rayonnement solaire assez important pour dépasser largement 100°C [3] et une température nocturne assez basse pour obtenir une liquéfaction d'ammoniac non

négligeable. D'autre part, la comparaison des pentes relatives au mélange (I) NH_3, H_2O et celles propre à (II) NH_3, NaSCN montre immédiatement que malgré l'inconvénient de l'entraînement de l'eau par l'ammoniac au cours de sa vaporisation et l'avantage apparent de la faible tension de vapeur de NaSCN le mélange I reste préférable à II. Cette conclusion est conforme à celle de A. Eggers-Lura et coll. [6] lorsqu'il définit les coefficients de performance des 2 systèmes.

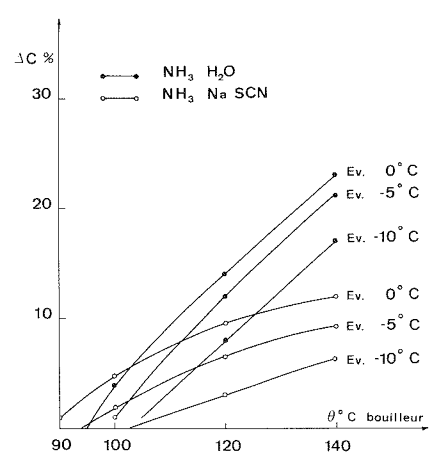


Fig. 2. — Fraction d'ammoniac utilisable dans les conditions extrêmes. Ambiance nuit 30°C, jour condenseur 50°C.

(b) *Conditions extrêmes et* ΔC (%). — La figure 2 obtenue à partir de la précédente visualise les mêmes remarques et leur donne une signification quantitative.

Étude comparée sur un exemple : fixons les températures :

$$Ta_0,\ 30°C; \quad T_e,\ -10°C; \quad T_m,\ 110°C; \quad T_c,\ 40°C,$$

et supposons que nous disposions de 2,500 kg d'eau et 2,500 kg de NaSCN.

La figure 1 et un calcul immédiat nous permettent de définir dans les 2 cas :

m_1, masse initiale d'ammoniac dans le mélange;

m_2, masse d'ammoniac liquéfié dans les conditions imposées.

	NH_3, H_2O	NH_3, NaSCN
C_0 %	45	44
C_1 %	36	39,5
m_0 (kg)	4,5	≃ 4,5
m_1 (kg)	2	≃ 2
m_2 (kg)	0,6	0,36

L'enthalpie de NH_3 gaz à 40°C [7] est par kilogramme 262,85 kcal celle de NH_3 liquide 145,52 et à −10°C : 89,03 soit $\Delta H = 56,49$ kc ce qui ne laisse comme puissance frigorifique nette que 200 kcal/kg NH_3 soit dans l'exemple étudié 120 kcal dans le cas de l'eau et 72 kcal avec le sulfocyanure de sodium. Ceci sans tenir compte des fuites thermiques ni de la capacité calorifique de l'évaporateur vide. NaSCN semble absolument inadapté à un tel usage malgré des caractères apparemment favorables [5].

CONCLUSION. — On conçoit que les conditions imposées qui ne sont pas exceptionnelles dans les pays tropicaux conduisent à des rendements énergétiques utilisables comparables à ceux de l'effet photovoltaïque et qu'il est important d'élever la température du bouilleur si l'on désire les améliorer.

Ceci conduit à considérer pour la réfrigération ainsi que pour le chauffage le rayonnement solaire comme une énergie d'appoint qui viendra compléter le gaz ou le pétrole dans les lieux privés d'électricité.

Notons cependant qu'en nous référant aux caractères indiqués par Eggers-Lura [6] l'emploi de $CaCl_2$ conduirait, dans les conditions précédentes à libérer pour 2,500 kg de $CaCl_2$ 2,3 kg de NH_3 liquide soit 4 fois plus que le meilleur des 2 mélanges précédents. Retenons que ces performances sont des limites et que des problèmes comme le gonflement considérable du sel à la régénération, le risque de colmatage, la vitesse de formation de l'octohydrate restent posés.

(*) Séance du 10 octobre 1977.

(1) J. FLÉCHON, G. MARTIN et I. TOURE, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 211.
(2) J. FLÉCHON, *Comptes rendus*, 283, série B, 1976, p. 127.
(3) J. FLÉCHON, *Rev. Phys. appl.*, 11, 1976, p. 743-750.
(4) J. FLÉCHON, R. WERTWIJN et A. DIALLO, *Comptes rendus*, 281, série B, 1975, p. 9.
(5) R. K. SWARTMAN et coll., Colloque UNESCO, Paris, juillet 1973, E 5.
(6) A. EGGERS, LURA et coll., *Heliotechnique and Development*, KETTANI et SOUSSOU, éd., 1976, p. 83-104.
(7) *Règles pour Machines frigorifiques*, I.I.F., 5ᵉ édit., p. 114-115.
(8) GEORGE C., BLYTAS, FARRINGTON et DANIELS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84-71, 1962, p. 1075-1083.
(9) J. FLÉCHON, *Journées internationales sur le chauffage solaire*, Liège, septembre 1977.

Laboratoire de Physique
de Dépôts métalliques,
Université de Nancy-I,
Case officielle n°.140,
54037 *Nancy Cedex*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fonctionnalisation du polyéthylène par voie anionique.* Note (*) de **Jean-Marie Catala, Jean Brossas, Bruno Villé** et **Michel Fontanille,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Nous avons synthétisé par action de l'oxygène sur des oligomères monocarbanioniques de l'éthylène des chaînes linéaires saturées possédant des groupements hydroperoxyde ou alcool en extrémité de chaîne. La réaction d'oxydation a été effectuée soit par « oxydation inverse », soit par « oxydation directe » des carbanions primaires lithiés complexés par la N,N'-tétraméthyl-éthylènediamine. Le bilan général de la réaction est de 40 % de produits couplés, 40 % d'oligomères hydroxylés et 20 % d'oligomères hydroperoxydés.

We have prepared short saturated linear chains of polyethylene with hydroperoxide or alcohol end groups by reacting oxygen with monocarbanionic oligomers. The oxidation reaction proceeds by "inverse oxidation" or "direct oxidation" of primary lithiated carbanions complexed by N,N'*-tetramethylethylene diamine. The overall yield of the reaction is* 40 % *of coupling products,* 40 % *of hydroxylated oligomers and* 20 % *of hydroperoxydated oligomers.*

La polymérisation de l'éthylène par voie anionique ([1]) permet d'accéder à des oligomères à chaîne saturée, fonctionnalisés en bout de chaîne. De tels composés peuvent conduire à des réactions de greffage et de séquençage permettant d'accéder à de nouveaux polymères. Ainsi des monoalcools tertiaires à longues chaînes ont été synthétisés par désactivation d'oligomères vivants de l'éthylène sur l'acétone à basse température ([2]).

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la synthèse de chaînes saturées portant des groupements hydroperoxyde en bout de chaîne, groupements susceptibles de réamorcer d'autres monomères par voie radicalaire. Dans ce but nous avons utilisé la réaction directe de l'oxygène sur des organolithiens. Les premières expériences d'oxydation de carbanions primaires ont porté sur le méthyllithium, l'éthyllithium et le butyllithium. L'oxydation de *n*-butyllithium, après hydrolyse du milieu a permis d'isoler du *n*-butanol avec un rendement voisin de 75 %, Muller et Topel ([3]) ont proposé le mécanisme suivant :

$$\mathrm{RLi + O_2 \rightarrow ROOLi,}$$
$$\mathrm{ROOLi + RLi \rightarrow 2\,ROLi.}$$

Cette hypothèse sera confirmée plus tard par Walling et Buckler ([4]) qui, par « oxydation inverse », ont mis en évidence 31 % d'hydroperoxyde de butyle sans toutefois l'isoler du fait de sa grande instabilité. L'action de l'oxygène sur les polymères mono et dicarbanioniques a été utilisée pour la préparation de polymères porteurs de groupements alcool et de groupements hydroperoxyde en bout de chaîne [([5]), ([6])]. Des réactions secondaires de couplage ont été mises en évidence permettant de confirmer le mécanisme d'oxydation radicalaire proposé par Russell ([7]). Ce mécanisme, basé sur le transfert d'un électron de l'anion à l'oxygène, a pour conséquence la formation d'un radical alkyle. Ces macroradicaux peuvent alors conduire à la formation de produits couplés par recombinaison :

$$\mathrm{R^- + O_2 \rightarrow R^\cdot + O_2^{\cdot -},}$$
$$\mathrm{2\,R^\cdot \rightarrow R-R.}$$

L'oxydation de polymères « vivants » et notamment du polystyryllithium ([6]) a effectivement conduit à 3 produits principaux : des alcools, des produits couplés et des hydroperoxydes.

Les conditions les plus favorables à la synthèse d'hydroperoxyde macromoléculaire ont été déterminées :

- encombrement et délocalisation maximale de l'anion;
- oxydation à basse température;
- dilution de la solution « vivante »;
- oxydation inverse.

L'éthylène a été polymérisé dans l'hexane avec comme amorceur le tertiobutyllithium et comme agent complexant la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) dans le rapport $r = (\text{TMEDA}/(\text{pELi}) = 1$. L'oxydation a été réalisée à basse température ($-65°$C) selon les techniques « d'oxydation inverse » et « oxydation directe ». Un prélèvement a été effectué après protonation du milieu « vivant ». Les oligomères fonctionnalisés ont été filtrés, lavés et séchés à basse température. Les masses moléculaires des composés obtenus ont été déterminées par tonométrie et RMN; la fonctionnalisation globale F a été calculée par RMN après silylation et le taux d'hydroperoxyde f obtenu par dosage au Leuco dérivé du bleu de méthylène [8]. Nous avons défini un taux de couplage C comme le rapport entre le nombre de chaînes « vivantes » ayant subi le couplage et le nombre total de chaînes « vivantes » présentes initialement. C peut être ainsi relié à la masse moyenne en nombre des chaînes non couplées (Mn_0) et à la masse moyenne en nombre du polymère (Mn) : $C = 2\ (1 - Mn_0/Mn)$.

Le taux de couplage a été calculé à partir des valeurs de masses moyennes en nombre. Les résultats sont consignés dans le tableau.

TABLEAU

Caractérisation .... / Nature des échantillons	Détermination par osmométrie				Détermination par RMN	
	Mn_0	Mn	C	f	C	F
PE I	510					
PEO I		640	0,40	0,04	0,38	0,76
PE II....................	488					
PEO II		625	0,43	0,09	0,39	0,76
PE III	497					
PEO III.................		570	0,27	0,16	0,43	0,73
PEO III (*)...............		600	0,35	0	0,47	0,70

PE, polyéthylène « vivant » prélevé et désactivé par un proton.
PEO, oligomères ayant subi une désactivation par l'oxygène par « oxydation inverse ».
PEO (*), oligomères ayant subi une désactivation par l'oxygène par « oxydation directe ».

Comme nous pouvons le remarquer dans ce tableau, il y a une bonne concordance entre les déterminations par RMN et les déterminations par osmométrie. Quel que soit le mode d'oxydation utilisé, les produits couplés sont en proportion importante, le taux de couplage est en moyenne de l'ordre de 40 %. Ces produits couplés proviennent de la recombinaison de deux radicaux alkyle; cette réaction de couplage ne peut avoir lieu que si l'oxygène est en défaut dans le milieu réactionnel. Ce défaut d'oxygène, lié à la faible solubilité de ce gaz dans l'hexane, peut expliquer aussi la faible hydroperoxydation obtenue : les valeurs de f restent faibles et le meilleur taux d'hydroperoxyde correspond à $f = 0,16$ (technique d'oxydation inverse). Lors de l'oxydation directe, le taux d'hydroperoxyde est nul. En fait, conformément

au mécanisme proposé par Muller, lors de la formation d'hydroperoxydate de lithium, lorsque les extrémités vivantes sont en excès par rapport à l'oxygène, ces dernières réagissent sur l'hydroperoxydate pour donner des alcoolates; ceci est confirmé par l'analyse RMN des produits obtenus après traitement au N,O *bis* (triméthylsilyl) trifluoroacétamide. L'étude des spectres des oligomères de l'éthylène non couplés montre que ces oligomères sont fonctionnalisés et porteurs de groupements OH en bout de chaîne. Dans les conditions expérimentales précitées, la fonctionnalisation de carbanions primaires conduit à la formation de 3 produits : 40 % de produits couplés, 40 % d'oligomères porteurs de groupements hydroxyle et 20 % d'oligomères à fonctions terminales hydroperoxyde.

En conclusion, l'oxydation par l'oxygène des carbanions primaires du polyéthylène « vivant » a montré la possibilité de former des chaînes de polyéthylène à extrémités hydroperoxyde dont la proportion est encore relativement peu élevée, mais que des essais en cours vont tenter d'améliorer.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

(1) J. N. Hay, J. F. McCabe et J. C. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, I, 68, 1972, p. 1227.
(2) F. Rodriguez, M. Abbadie et F. Schue, *Europ. Polym. J.*, 12, 1976, p. 23.
(3) E. Muller et F. Töpel, *Ber. Chem. Ges.*, 72, 1939, p. 273.
(4) C. Walling et S. Buckler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6032.
(5) J. Brossas et G. Clouet, *Makromol. Chem.*, 175, 1974, p. 3067.
(6) J. M. Catala, *Thèse de 3e cycle*, Strasbourg, 1975; J. M. Catala, G. Riess et J. Brossas, *Makromol. Chem.*, 178, 1977, p. 1249.
(7) G. A. Russel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1595; G. A. Russel, E. G. Janzen, A. G. Bemis, E. J. Geels, A. J. Moye, J. Mak et E. T. Strom, *Adv. in Chem. Series*, 75, 1968, p. 174.
(8) K. Uberreiter et K. Sorge, *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 353.

J.-M. C. et J. B. :
Centre de Recherches sur les Macromolécules (C.N.R.S.),
6, rue Boussingault,
67083 *Strasbourg Cedex;*

B. V. et M. F. :
Centre scientifique et polytechnique,
avenue Jean-Baptiste Clément,
93430 *Villetaneuse.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude théorique comparative de quelques dérivés du furanne et du thiophène obtenus par accolement en 2.3 ou 3.4 de systèmes aromatiques*. Note (*) de **André Julg** et **Raphaël Sabbah**, présentée par M. Marc Julia.

La méthode des orbitales moléculaires est appliquée aux dérivés du furanne et du thiophène obtenus par accolement en 2.3 ou 3.4 de systèmes benzéniques ou naphtaléniques. Les dérivés (-3.4) sont trouvés, conformément à l'expérience, moins stables que les isomères (-2.3), dans les deux séries. De plus, les dérivés soufrés sont toujours plus stables que leurs homologues oxygénés.

The molecular orbitals method is used to study furan and thiophen compounds obtained by adding, in 2,3 or 3,4 benzenoid or naphtalenoid systems. In both series, the calculations show that, in agreement with experiment, the (-3,4) compounds are less stable than the (-2,3) isomers. Furthermore, the sulphur compounds always are more stable than the oxygen ones.

La chimie du furanne et du thiophène s'est enrichie ces dernières années d'un certain nombre de dérivés conjugués formés par l'accolement en 3.4 de systèmes aromatiques (benzène, naphtalène, phtalazine, tropone, etc.) plus ou moins substitués, disposés de façon à ce que le squelette de la molécule possède un plan de symétrie perpendiculaire au plan de l'hétérocycle initial (dérivés *iso*) ([1]).

De l'ensemble de leurs propriétés expérimentales ressortent deux faits essentiels. D'une part, le dérivé soufré est toujours plus stable que son homologue oxygéné et, d'autre part, dans les deux séries, l'isomère *iso* est bien moins stable que le dérivé obtenu par l'accolement du même système aromatique en 2.3.

Le premier point n'est pas surprenant. Moins électronégatif que l'oxygène, le soufre retient en effet moins les électrons de la paire entrant en conjugaison avec le reste du système insaturé, ce qui entraîne une plus grande délocalisation des électrons π dans le dérivé soufré que dans le dérivé oxygéné. En revanche, bien que l'on connaisse un certain nombre d'exemples parmi les hydrocarbures conjugués (cyclobutadiène, pentalène) ([2]), il est toujours curieux de voir que l'isomère le plus stable n'est pas le plus symétrique. C'est en vue de préciser cette constatation que nous avons entrepris une étude théorique de ces molécules.

Pensant *a priori* que l'origine du phénomène se trouvait dans le squelette de base, indépendamment des substituants, nous avons limité notre étude aux molécules suivantes :

— furanne (**1**), benzofuranne (**2**), isobenzofuranne (**3**), naphto (-2.3 *c*) furanne (**4**);

— thiophène (**5**), benzo (*b*) thiophène (**6**), benzo (*c*) thiophène (**7**), naphto (-2.3 *c*) thiophène (**8**).

Le problème étant essentiellement un problème de conjugaison, nous avons de plus réduit notre étude à celle des seuls électrons π dans le champ du squelette des liaisons σ. A ce stade-là, trois sortes de méthodes s'offraient à nous : la méthode du champ moléculaire self-consistent ([3]), une méthode semi-empirique du type Parr-Pariser-Pople ([4]) la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques améliorée ([5]) ou enfin la méthode empirique de Hückel ([6]). Nous avons choisi la dernière méthode à cause de sa simplicité. Convenablement paramétrisée, celle-ci simule d'ailleurs d'une façon satisfaisante les calculs exacts self-consistents ([7]).

Les distances interatomiques d_{pq} étant reliées aux indices de liaisons l_{pq} ([8]), on peut par un calcul itératif déterminer la géométrie de la molécule ce qui permet de calculer l'énergie de

conjugaison totale (énergie de conjugaison verticale + énergie de compression) des divers systèmes, compte tenu de la variation des longueurs par rapport à celles des formes de référence ([9]).

1 (18 Kcal./mol) **2** (45 Kcal/mol) **3** (33 Kcal./mol)

4 (48 Kcal./mol)

5 (29 Kcal./mol.) **6** (53 Kcal./mol.) **7** (44 K cal./mol.)

8 (60 K cal./mol)

Pratiquement pour les intégrales de liaison β_{CC}, nous avons utilisé la loi de variation avec la distance

$$\beta_{CC} = \beta \exp[-5,075\,(d - 1,396)],$$

publiée précédemment ([9 b]), β étant l'intégrale correspondant au benzène. Pour les hétéroatomes et les liaisons qui y aboutissent, nous avons adopté les paramètres suivants :

$$\alpha_O = \alpha_C + 2,50\,\beta; \quad \alpha_S = \alpha_C + 2,00\,\beta; \quad \beta_{CO} = 1,00\,\beta; \quad \beta_{CS} = 1,10\,\beta,$$

qui permettent de retrouver les énergies expérimentales ([10]) et les moments dipolaires π ([11]) pour le furanne et le thiophène.

Les distances ont été calculées à partir de la relation générale [12] :

$$d_{pq}(\text{Å}) = 0{,}371 + 0{,}318\,1\,(n_p + n_q) - 0{,}147\,7\,(\zeta_p + \zeta_q) - [0{,}020 + 0{,}0523\,(\zeta_p + \zeta_q)]\, l_{pq}$$

où $\zeta = Z/n$, Z = charge effective de Slater pour l'orbitale considérée et n le numéro de la couche de l'orbitale.

Les résultats obtenus pour les charges nettes des hétéroatomes, les longueurs de liaison et les énergies de conjugaison (entre parenthèses) sont résumés sur la figure.

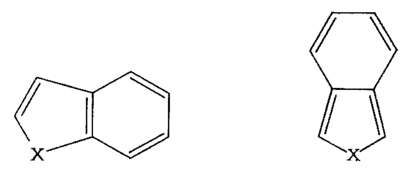
Il ressort des valeurs indiquées sur les diagrammes que si les cycles furanniques ou thiophéniques sont très peu affectés par l'accolement d'un benzène ou d'un naphtalène, et cela quelle que soit leur position, par contre, dans les dérivés *iso*, se manifeste une tendance à une différenciation pour les longueurs des liaisons C – C périphériques du système accolé : de 1,43 à 1,37 Å dans les dérivés 2.3, elles passent à 1,46 et 1,35 dans les dérivés 3.4, les géométries des dérivés soufrés et oxygénés homologues étant pratiquement les mêmes. Rappelons que dans le butadiène, les longueurs de liaisons obtenues sont respectivement de 1,47 et 1,34 Å [13].

Une conséquence importante de la différenciation des longueurs de liaison dans les systèmes accolés est la diminution du caractère aromatique des isomères *iso* par rapport aux dérivés en 2.3. Par exemple, pour le cycle benzénique des dérivés benzo, l'indice d'aromaticité proposé par Julg et François [14] qui est de 1 dans le benzène lui-même, est 0,96 pour le dérivé benzo en 2.3 et 0,68 seulement pour le dérivé en 3.4.

Si du point de vue géométrique les dérivés soufrés et oxygénés sont peu différents, une nette différenciation apparaît pour les énergies de conjugaison, les composés soufrés étant plus stabilisés que les dérivés oxygénés correspondants, en gros de 11 kcal. Cette valeur étant celle correspondant au furanne et au thiophène non substitués, il semble que l'on doive en conclure que les systèmes insaturés accolés ne sont pas responsables de cette différenciation. Mais le fait le plus important est la forte différence d'énergie de conjugaison entre les dérivés 2.3 et ceux en 3.4. Pour chacun des divers couples d'isomères, les énergies des formes de référence étant les mêmes, les énergies de conjugaison sont directement liées à la stabilisation des molécules.

L'augmentation de la charge nette de l'hétéroatome quand on passe de la série normale à la série *iso* est à rattacher également à la différence des pouvoirs de conjugaison des deux sites 2.3 et 3.4.

Il est intéressant de noter que la différence de comportement des sites 2.3 et 3.4 est en accord avec la graphie classique. En effet, dans les dérivés benzo en 2.3, on peut placer trois doubles liaisons dans le cycle benzénique alors qu'on ne peut en mettre que deux dans les dérivés en 3.4.



En d'autres termes, la différence de comportement des deux séries est d'origine essentiellement topologique.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) (*a*) M. P. CAVA et J. M. VAN METER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2008; (*b*) M. P. CAVA et J. M. VAN METER, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 538; (*c*) L. LEPAGE et Y. LEPAGE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 541; 280, série C, 1975, p. 897; 282, série C, 1976, p. 555; (*d*) D. VILLESSOT et Y. LEPAGE, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 1498.

(2) (*a*) A. D. LIEHR, *Z. Phys. Chem.*, 9, 1956, p. 338; (*b*) Ph. FRANÇOIS et A. JULG, *Theoret. Chim. Acta*, 11, 1968, p. 128.

(3) C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.

(4) R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.

(5) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.

(6) E. HÜCKEL, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204; 72, 1931, p. 310; 76, 1932, p. 628.

(7) A. JULG, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.

(8) (*a*) C. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc.* (London), 160, 1939, p. 413; (*b*) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 541.

(9) (*a*) M. BÉNARD et A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 337; (*b*) R. SABBAH, M. GILBERT et A. JULG, *Thermochim. Acta*, 10, 1974, p. 345.

(10) (*a*) G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, 1955; (*b*) J. D. COX et G. PILCHER, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Acad. Press, London, 1970.

(11) (*a*) L. PUJOL et A. JULG, *Theoret. Chim. Acta*, 2, 1964, p. 125; (*b*) A. JULG, M. BONNET et Y. OZIAS, *Theoret. Chim. Acta*, 17, 1970, p. 49.

(12) A. JULG et O. JULG, *Theoret. Chim. Acta*, 22, 1971, p. 353.

(13) A. JULG et M. BÉNARD, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 5575.

(14) A. JULG et Ph. FRANÇOIS, *Theoret. Chim. Acta*, 7, 1967, p. 249.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Provence,
place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 3
et
Centre de Recherches
de Microcalorimétrie et de Thermochimie
du C.N.R.S.,
26, *rue du* 141e *R.I.A.*,
13003 *Marseille.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation et étude structurale d'un nouveau composé de l'uranyle : le tétraformiate d'uranyle et de strontium hydraté,* $SrUO_2(HCOO)_4(1+x)H_2O$. Note (*) de **Bernard Claudel, Bernard Mentzen, Jean-Pierre Puaux** et **Henry Sautereau,** présentée par M. Paul Laffitte.

On a préparé des monocristaux de tétraformiate d'uranyle et de strontium hydraté $SrUO_2(HCOO)_4(1+x)H_2O$, $x=0,38$. L'analyse radiocristallographique montre que ce composé possède une maille élémentaire orthorhombique de paramètres 6,46, 16,35 et 20,72 Å, le groupe d'espace étant P b c a. Les résultats de l'analyse par spectrophotométrie infrarouge sont également présentés.

Single crystals of strontium uranyl tetraformate hydrate $SrUO_2(HCOO)_4(1+x)H_2O$ *have been prepared with* $x=0.38$. *X-ray diffraction shows that this compound has an orthorhombic unit cell, of parameters* $a=6.46$ Å, $b=16.35$ Å, $c=20.72$ Å, *the space group being* P b c a. *Data of infrared absorption spectrophotometry are also given.*

Dans le cadre d'une étude de solides photosensibles entreprise au laboratoire, nous avons rendu compte de la préparation et de l'étude structurale de $UO_2(HCOO)_2, H_2O$ [(1), (2)], $NaUO_2(HCOO)_3, H_2O$ [(3), (4)] et $(NH_4)_2UO_2(HCOO)_4$ (5). La présente Note concerne le tétraformiate d'uranyle et de strontium hydraté que nous avons préparé et caractérisé pour la première fois.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS. — Dans une solution d'acide formique (15 cm^3) et d'eau (3 cm^3) on dissout, à 80°C environ, 1 g de formiate d'uranyle monohydraté et 1,5 g de formiate de strontium dihydraté. On laisse refroidir très lentement et il apparaît des monocristaux jaunes en forme de plaquettes prismatiques de section rectangulaire. Le composé obtenu est lavé à l'alcool éthylique dans lequel il est peu soluble, et séché.

Ce composé est soluble dans l'eau, son hydrolyse fait se déposer l'hydroxyformiate d'uranyle déjà décrit (6).

Comme d'autres formiates d'uranyle (7) ce composé subit une photodécomposition en phase solide et doit être conservé à l'obscurité. Il devient vert par apparition d'uranium IV et un dégagement de dioxyde de carbone est mis en évidence en spectrophotométrie infrarouge par la bande à 2 350 cm^{-1} due à CO_2 occlus. Ce comportement semble analogue à celui des trois autres formiates déjà préparés.

ANALYSES CHIMIQUES. — Le tétraformiate d'uranyle et de strontium hydraté porté à 860°C à l'air pendant 12 h se transforme en $SrUO_4$ identifié par son diagramme de diffraction X (8). Ceci permet de connaître les teneurs en strontium, uranium et eau par gravimétrie. L'uranium VI a été également dosé par polarographie (9). L'hydrogène et le carbone ont été déterminés par les techniques habituelles de microanalyse.

TABLEAU I

Pourcentages pondéraux

	U	Sr	H	C	H_2O
Calculé	42,3	15,57	1,21	8,54	4,41
Expérimental	41,8	15,55	1,17	8,69	4,41

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau I et permet d'attribuer à ce composé la formule : $SrUO_2(HCOO)_4(1+x)H_2O$ avec $x=0,38$.

L'étude structurale actuellement en cours montre qu'une seule molécule d'eau est caractérisable dans le solide, le reste de l'eau étant probablement de type interstitiel, x variant avec le mode de préparation.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — La diffraction des rayons X sur les monocristaux obtenus (en chambre de Weissenberg suivant les strates $h\ 0\ l$, $0\ k\ l$ et $h\ k\ 0$) indique que ce composé cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 6{,}48\ \text{Å}, \quad b = 16{,}62\ \text{Å}, \quad c = 21{,}0\ \text{Å}.$$

Nous avons également effectué les diagrammes Debye-Scherer et Guinier du sel broyé. Le tableau II donne la liste des 30 premières raies ainsi que les indices de Miller correspondants.

TABLEAU II

Diagramme de diffraction X *de* $SrUO_2(HCOO)_4\ (1+x)\ H_2O$, $x = 0{,}38$

I [a]	$10^5 \sin^2 \theta$ observé	$10^5 \sin^2 \theta$ calculé	d (Å)$_{obs}$	$h\ k\ l$
tf......	553	553	10,36	0 0 2
m......	893	887	8,15	0 2 0
f.......	1 019	1 026	7,63	0 2 1
f$^+$......	1 444	1 440	6,41	0 2 2
f.......	1 788	1 781	5,76	1 1 1
TF.....	1 995	1 974	5,45	1 0 2
F......	2 137	2 132	5,27	0 2 3
m$^+$.....	2 200	{ 2 196 2 212 }	5,19	{ 1 1 2 0 0 4
F......	2 442	2 447	4,93	1 2 1
m......	2 867	{ 2 861 2 887 }	4,55	{ 1 2 2 1 1 3
tf......	3 103	3 100	4,37	0 2 4
F......	3 554	{ 3 550 3 553 3 556 }	4,09	{ 0 4 0 1 3 1 1 2 3
m......	3 635	3 633	4,04	1 0 4
m......	3 692	3 688	4,01	0 4 1
tf$^+$.....	3 858	3 855	3,92	1 1 4
tf$^+$.....	3 984	3 971	3,86	1 3 2
f.......	4 104	4 103	3,802	0 4 2
f.......	4 339	4 344	3,698	0 2 5
m......	4 518	4 521	3,624	1 2 4
tf......	4 672	4 662	3,563	1 3 3
m......	4 802	4 794	3,515	0 4 3
f.......	4 970	4 977	3,455	0 0 6
F......	5 131	5 108	3,400	1 4 1
TF.....	5 531	5 523	3,275	1 4 2
TF.....	5 782	{ 5 764 5 761 }	3,203	{ 1 2 5 0 4 4
f.......	5 945	5 905	3,159	2 1 0
tf......	6 058	6 043	3,129	2 1 1
ttf......	6 225	6 236	3,087	2 0 2
ttf......	6 405	6 398	3,044	1 0 6
f$^+$......	6 468	6 458	3,029	2 1 2

([a]) Estimation visuelle : TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

A l'aide de la forme quadratique suivante :

$$10^5 \sin^2 \theta = 1\,420{,}94\ h^2 + 221{,}85\ k^2 + 138{,}26\ l^2,$$

les paramètres ont été recalculés et trouvés égaux à

$$a = 6{,}462\ (\pm 0{,}007)\ \text{Å}, \quad b = 16{,}35\ (\pm 0{,}01)\ \text{Å}, \quad c = 20{,}72\ (\pm 0{,}01)\ \text{Å},$$

masse volumique observée, 3,35 $g \cdot cm^{-3}$;
masse volumique calculée, 3,427 $g \cdot cm^{-3}$;
Z = 8 unités formulaires par maille.

Les règles limitant les réflexions possibles sont :

$0\,k\,l$	$(k=2\,n)$,	$h\,0\,0$	$(h=2\,n)$;
$h\,0\,l$	$(l=2\,n)$,	$0\,k\,0$	$(k=2\,n)$;
$h\,k\,0$	$(h=2\,n)$,	$0\,0\,l$	$(l=2\,n)$.

Le groupe d'espace étant P b c a (D_{2h}^{15}, n° 61).

Analyse par spectrophotométrie infrarouge. — Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à 25°C en matrice de KBr à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer 257 ». Les nombreuses bandes observées sont rassemblées dans le tableau III. Ce spectre présente de grandes analogies avec celui du formiate d'uranyle et de sodium hydraté ([3]) en particulier la bande intense et fine de ν_{OH} à 3 600 cm^{-1}, indice de la forte ionisation d'une molécule d'eau ([10]), probablement liée à l'atome de strontium, de même que l'eau de $NaUO_2(HCOO)_3$, H_2O est liée au sodium ([4]). Il faut également noter que la vibration symétrique de l'ion UO_2^{2+} est extrêmement faible, contrairement à ce qui a lieu dans la plupart des sels d'uranyle, ce qui semble confirmer l'attribution d'un groupe d'espace centrosymétrique.

Tableau III

Spectre infrarouge de $SrUO_2(HCOO)_4\,(1+x)\,H_2O$, $x = 0{,}38$

I ([a])	cm^{-1}	Attribution
	Vibrations de H_2O	
F^{fn}	3 600	ν_3 ν_{as} (OH) fortement ionisée
m	3 360	ν_1 ν_s (OH)
F_{ep}	1 658	ν_2 δ (HOH)
F_{fn}	1 645	
F_{ep}	1 638	
	Vibrations de $HCOO^-$	
f_{ep}	3 230	2 ν_4
f_{fn}	2 975	$\nu_1 + \nu_4$
f_{fn}	2 910	
m_{fn}	2 880	ν_2 ν (CH)
tf	2 705	2 ν_1
tf	2 670	
ttf	2 180	$\nu_3 + \nu_5$
F_{fn}	1 618	ν_4 ν_{as} (CO)
TF_{fn}	1 575	
TF_{fn}	1 555	
F_{ep}	1 402	ν_5 ρ_r (COO)
F_{fn}	1 397	
F_{ep}	1 386	
F_{fn}	1 378	
TF	1 359	ν_1 ν_s (CO)
TTF_{fn}	1 348	
TF	1 336	
f_{fn}	1 065	ν_6 Π (CH)
F_{fn}	798	ν_3 δ (OCO)
m_{ep}	772	
F_{fn}	766	
m_{fn}	754	
F_{fn}	749	
	Vibrations de UO_2^{2+}	
TF_{fn}	918	ν_3 $\nu_{as}(UO_2^{2+})$
ttf	835	ν_1 $\nu_s(UO_2^{2+})$

([a]) Estimation visuelle : TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ep, épaulement; fn, fine.

Conclusion. — Le tétraformiate d'uranyle et de strontium hydraté que nous venons de préparer présente de nombreuses analogies avec ses homologues de la série, et particulièrement la propriété d'être photosensible. Des études sont actuellement en cours au laboratoire pour déterminer la structure de ce nouveau composé et pour en préciser les différents degrés d'hydratation.

(*) Séance du 10 octobre 1977.

(1) B. Claudel, B. Mentzen, A. Navarro et J. P. Puaux, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1417.
(2) B. F. Mentzen, J. P. Puaux et H. Loiseleur, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1848.
(3) B. Claudel, B. Mentzen, A. Navarro et H. Sautereau, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1976, p. 759.
(4) B. F. Mentzen, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 2546.
(5) B. Claudel, B. Mentzen, J. P. Puaux et H. Sautereau, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977 (à paraître).
(6) M. Bideau, R. Bressat, B. Mentzen et A. Navarro, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 225.
(7) B. Claudel, M. Feve, J. P. Puaux et H. Sautereau, *J. Photochem.*, 7, 1977, p. 113.
(8) B. O. Loopstra et H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 787.
(9) M. Feve, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 721.
(10) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, 1970, p. 166.

Laboratoire de Cinétique
et Génie chimiques,
404, *I.N.S.A.*,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur les produits issus de la combustion de l'acétonitrile.*
Note (*) de **Marcel Chaigneau,** présentée par M. Paul Laffitte.

Le pourcentage de cyanure d'hydrogène formé par la combustion de l'acétonitrile croît avec l'élévation de la température jusqu'à 1 100°C; il est inversement proportionnel à la quantité d'oxygène mise en œuvre. HCN est accompagné de : CH_3CO_2H, $C_3H_7CO_2H$, nitriles aromatiques, hétérocycles azotés et hydrocarbures polycycliques.

The percentage of hydrogen cyanide formed by the combustion of acetonitrile increases with the elevation of temperature up to 1,100°C, *it is inversely proportional to the quantity of oxygen used.* HCN *is accompanied by organic acids* (CH_3CO_2H *and* $C_3H_7CO_2H$), *by aromatic nitriles* (*benzonitrile, tricyano-benzene*), *nitrogenous heterocycles* (*quinoline, carbazole, dimethylacridine*) *and polycyclic hydrocarbons among which the isomers of anthracene, benzanthracene and benzopyrene have been identified.*

Des recherches antérieures ont montré que la pyrolyse de l'acétonitrile donne naissance à du cyanure d'hydrogène [(1) à (4)] mais on manque d'informations précises sur sa combustion. C'est pour répondre à des questions posées par ce phénomène que nous avons tenté, entre autres, d'établir les variations du dégagement de cyanure d'hydrogène dans des conditions définies, en raison des risques de toxicité qui lui sont liés.

Pour celà, des prises d'essai du composé de l'ordre de 150 mg, exactement pesées, ont été soumises à la combustion dans un courant d'air à des températures connues comprises entre 400 et 1 200°C en opérant de façon que la vaporisation de l'acétonitrile se fasse lentement. Le courant d'air était maintenu constant pendant la durée de l'expérience, d'environ 1 h. Les essais ont été faits à des débits différents : 2, 4, 6 et 8 l/h.

A la sortie du four, les gaz étaient entraînés dans des barboteurs renfermant un volume connu de solution aqueuse titrée de nitrate d'argent additionnée d'acide nitrique afin de capter le cyanure d'hydrogène formé. Dans certains cas, des produits solides ou liquides se sont déposés sur les parois du tube en aval du four. Ils ont été recueillis globalement par dissolution dans l'acétone et examinés par spectrométrie de masse après évaporation du solvant à froid. L'importance de ces dépôts est variable selon la fréquence des petites détonations qui se produisent au cours de la combustion, d'autant plus fréquentes que le débit d'air est plus élevé.

Afin d'établir une comparaison avec les phénomènes observés en absence d'oxygène, une série d'expériences a été faite dans un courant d'azote à un débit de 6 l/h, de 600 à 1 200°C. L'ensemble des résultats obtenus (5) se trouve rassemblé dans le tableau. Les valeurs sont en général des moyennes obtenues à partir de plusieurs essais dans les mêmes conditions.

L'examen de ce tableau conduit aux remarques suivantes :

— le pourcentage de cyanure d'hydrogène formé à partir de l'acétonitrile est croissant avec la température jusqu'à 1 100°C quel que soit le débit d'air, donc la quantité d'oxygène disponible au cours de la combustion, ce qui est comparable aux résultats obtenus à partir du polyacrylonitrile (6). Dans un débit d'air de 6 l/h, il est même supérieur à celui qui est observé dans l'azote jusqu'à 900°C, dans les mêmes conditions;

— la diminution de la teneur relative en oxygène favorise la formation du cyanure d'hydrogène et la combustion de ce composé n'est jamais totale, même à 1 200°C dans les conditions où nous avons opéré bien que la quantité totale d'oxygène mise en œuvre dans ce cas soit nettement supérieure à celle qui était nécessaire pour l'oxydation complète des éléments constitutifs de l'acétonitrile;

— le cyanure d'hydrogène formé dans l'azote à 1 200°C ne représente que 67,8 p. 100 de la quantité théorique calculée pour CH_3CN. Cela contribue à expliquer les résultats obtenus par l'analyse des condensats.

Le constituant principal de ces condensats est l'acide acétique (M^+ 60) qui est accompagné d'acide buténoïque (M^+ 86). De même, dans tous les cas, il se forme du benzonitrile (M^+ 103)

TABLEAU

Pourcentage de cyanure d'hydrogène (p/p) *formé par combustion dans l'air et par pyrolyse dans l'azote.*

	Azote	Air			
(°C)	6 l/h	2 l/h	4 l/h	6 l/h	8 l/h
400	–	3,3	–	–	–
500	–	9,6	1,6	1,3	–
600	0,4	12,6	3,8	1,5	–
700	1,1	14,5	12,5	6,1	0,5
800	1,2	19,5	15,5	9,2	0,8
900	8,9	37,3	26,6	13,4	0,9
1 000	42,5	40,6	30,7	18,6	1,1
1 100	43,7	39,3	34,1	30,1	25,9
1 200	44,7	38,2	24,5	22,7	10,6

et de la quinoléine (M^+ 129). A partir de 700 ou 800°C apparaissent le tricyanobenzène (M^+ 153), le carbazole (M^+ 167) et la dibenzoacridine (M^+ 279). De plus, aux températures élevées des hydrocarbures polycycliques ont été identifiés : anthracène ou phénanthrène (M^+ 178), benzophénanthrène, benzanthracène ou chrysène (M^+ 228) accompagnés d'un dérivé diméthylé (M^+ 256), benzopyrène ou ses isomères (M^+ 252).

D'autre part, la recherche par spectrométrie de masse des nitriles succinique, acrylique et malonique a été négative dans tous les produits issus des combustions, ce qui différencie ces phénomènes de la pyrolyse proprement dite de l'acétonitrile.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que le cyanure d'hydrogène doit être considéré comme le principal composé formé au cours de la combustion de l'acétonitrile. Ils confirment sa grande résistance à l'oxydation même à des températures supérieures à 1 000°C. De plus, il est raisonnable de considérer que la toxicité de ce gaz sera accentuée par la présence de certains autres des composés qui ont été identifiés.

(*) Séance du 24 octobre 1977.

(1) B. S. Rabinovitch et C. A. Winkler, *Can. J. Res.*, 20 B, 1942, p. 69-72.
(2) T. W. Asmus et T. J. Houser, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 2555-2558.
(3) M. Taguchi, M. Aramaki, K. Fujii et H. Shoji, *Yuki Gosei Kag. Kyokai Shi.*, 27, 1969, p. 352-356.
(4) H. M. Walker, *A.I. Ch. E., Symp. Ser.*, 69, 1973, p. 164-165.
(5) Avec la collaboration technique de Mme M. Santarromana.
(6) M. Chaigneau, *Analusis*, 5, 1977, p. 223-227.

Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cedex 06.

CHIMIE ANALYTIQUE. – *Détermination des* pK *et des solubilités d'acides peu solubles (acide pipémidique, acide undécanoïque et dérivés).* Note (*) de **Jean Desbarres** et **Hashim Osman El Sayed** (1), présentée par M. Gaston Charlot.

L'emploi d'une méthode de régression, implantée sur ordinateur, permet d'exploiter efficacement les courbes de dosage acide-base d'acides très dilués. Dans le cas de corps dont les courbes ne seraient pas utilisables directement, on peut ainsi déterminer pK et solubilités. Les résultats présentés ici concernent l'acide undécanoïque et certains de ses dérivés ainsi que l'acide pipérazino-2 oxo-5 éthyl-8 dihydro-5.8 pyrido (2.3 *d*)-6 carboxylique.

A computer regression allows an indirect exploitation of acid-base titration curves which cannot be used directly, as is the case with very dilute acids. It is then possible to obtain significant values of pK *and solubilities.*

Les courbes potentiométriques, obtenues lors d'un titrage acide-base suivi à l'électrode de verre, deviennent difficilement exploitables si les solutions sont trop diluées. Non seulement les différents paliers sont de moins en moins séparés mais les espèces carboniques résiduelles perturbent de plus en plus les observations. En effet, il est difficile d'obtenir des solutions contenant, en milieu acide, moins de 2.10^{-5} M de CO_2 et, en milieu basique, moins de 10^{-4} M de carbonate. De ce fait, il est difficile, directement, de séparer les pK de diacides faibles, et même de déterminer avec précision les pK de monoacides, peu solubles.

On peut par contre, utiliser une méthode de régression qui permet d'ajuster les paramètres d'un modèle théorique [(2), (3)] jusqu'à ce que la courbe dérivée de celui-ci s'ajuste à la courbe expérimentale. On réalise ainsi une détermination indirecte des paramètres pK et concentration qui, au contraire des déterminations classiques, prend en compte les informations de tous les points expérimentaux et permet donc de reculer fortement les limites de détection. Un programme a été écrit pour réaliser, sur ordinateur, un tel ajustement (4).

Nous présentons, ci-après, les résultats qui ont été ainsi obtenus dans le cas de l'acide undécanoïque et de certains de ses dérivés ainsi que ceux concernant l'acide pipérazino-2 oxo-5 éthyl-8 dihydro-5.8 pyrido (2.3 *d*)-6 carboxylique (acide pipémidique), qui a été proposé récemment comme bactéricide urinaire, et dont la formule développée (symbolisée ultérieurement par $HN-A-CO_2H$) est :

Le titrage volumétrique des acides par une solution titrée de soude n'est plus suffisant si la concentration des solutions est inférieure à 10^{-3} M. On recourt alors à la génération électrolytique *in situ* des ions OH^- par coulométrie à intensité constante. Les solutions dosées sont dégazées pendant tout le dosage. La température (à $\pm 0,1$°C) et la force ionique sont maintenues constantes au cours du dosage.

L'acide pipémidique évoluant en milieu acide, ses solutions sont utilisées dès leur préparation et la solubilité n'a pas été étudiée. En revanche il est possible de préparer des

solutions saturées à la température même du dosage de l'acide undécanoïque et de ses dérivés. Le dosage est effectué sur une aliquote filtrée.

Résultats sur l'acide pipémidique. — Seuls les ions hydrogène liés aux fonctions pipérazine et carboxylique ont une force suffisante pour être titrables dans l'eau. Cet acide

Tableau I

I .... pK/C	0,05 NaCl	0,1 NaCl	0,2 NaCl	0,5 NaCl	0,75 NaCl	1,0 NaCl	1,0 N $(Et)_4Br$
				Déterminations à 25°C			
pK_1	8,89 ± 0,01	8,83 ± 0,02	8,85 ± 0,02	9,22 ± 0,02	9,27 ± 0,08	9,84 ± 0,5	9,08 ± 0,07
pK_2	5,63 ± 0,03	5,64 ± 0,02	5,73 ± 0,02	6,01 ± 0,05	6,16 ± 0,04	6,39 ± 0,2	6,58 ± 0,07
C (10^3)......	1,06 ± 0,01	1,06 ± 0,02	1,05 ± 0,02	1,05 ± 0,03	1,09 ± 0,03	0,83 ± 0,04	
				Déterminations à 37°C			
pK_1	8,42 ± 0,02	8,45 ± 0,02	8,44 ± 0,01	8,58 ± 0,01	–	–	–
pK_2	5,52 ± 0,02	5,52 ± 0,03	5,50 ± 0,01	5,64 ± 0,03	–	–	–
C (10^3)......	1,16 ± 0,01	1,13 ± 0,02	1,11 ± 0,02	1,14 ± 0,02	–	–	–

existe en milieu neutre sous la forme $^{+}H_2N-A-CO_2^-$ et la détermination simultanée des pK ne peut se faire qu'en présence d'un excès d'acide fort. La forme des courbes est représentée à la figure 1 A et les résultats sont rassemblés dans le tableau I dans lequel chaque valeur est la moyenne de trois déterminations indépendantes.

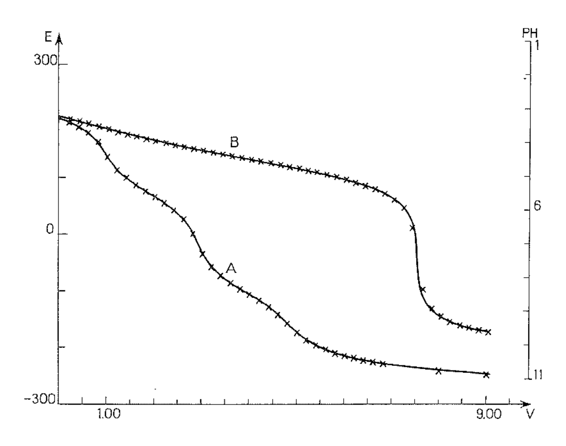


Fig. 1. — A, dosage de l'acide pipémidique 0,001 2 M + HCl 0,001 6 M par la soude 0,016 M. B, dosage de l'acide amino-11 undécanoïque 0,001 6 M + HCl 0,002 8 M par la soude 0,014 M.

A 37°C, le comportement de l'électrode de verre ne permet pas d'utiliser des solutions de force ionique supérieure à 0,5. De même, les déterminations, à 25°C, deviennent plus incertaines, en milieu chlorure de sodium, pour $I = 0,75$ et 1,0. Elles sont meilleures en milieu bromure de tétraéthylammonium, mais il est difficile de dire si l'écart sur les valeurs de pK est dû à l'influence de l'électrolyte indifférent ou à un mauvais fonctionnement de l'électrode de verre.

Ainsi que le montre la figure 2, la variation des pK en fonction de la force ionique est quasi linéaire dans l'intervalle $0,1 \leq I < 0,75$.

RÉSULTATS SUR LES ACIDES UNDÉCANOÏQUE ET DÉRIVÉS. — Sauf l'acide amino-11 undécanoïque, tous ces acides sont très peu solubles et doivent être dosés en engendrant les ions OH^- par coulométrie. L'acide amino-11 undécanoïque (en présence d'un excès d'acide fort) est, quant à lui, dosé par une solution de soude (*fig.* 1 B).

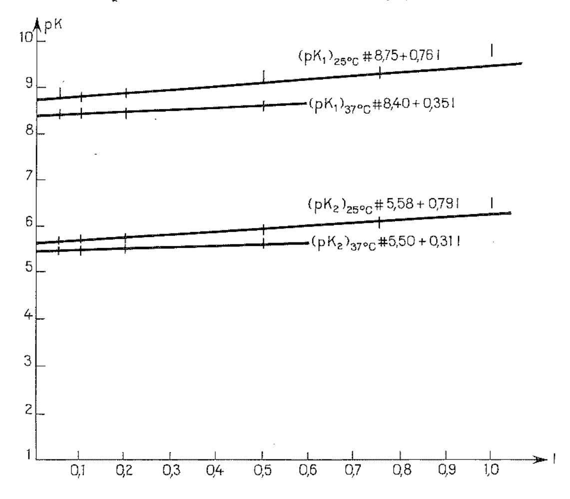


Fig. 2. — Variation des pK en fonction de la force ionique (I) à deux températures en milieu chlorure de sodium; sauf les points marqués d'une croix (bromure de tétraéthylammonium).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II. Chaque valeur est la moyenne de quatre déterminations effectuées sur quatre solutions saturées indépendamment.

TABLEAU II

Température acide 30°C			Température acide 60°C		
pK_1	pK_2	Solubilité à I = 0,1	pK_1	pK_2	Solubilité à I = 0,1
		Undécanoïque			
4,42 ± 0,04	–	(2,8 ± 0,4) 10^{-4}	4,73 ± 0,05	–	(6,0 ± 0,2) 10^{-4}
		Undécène-10 oïque			
4,50 ± 0,02	–	(4,0 ± 0,8) 10^{-4}	4,74 ± 0,03	–	(1,0 ± 0,2) 10^{-3}
		Bromo-11 undécanoïque			
4,97 ± 0,3	–	(2,0 ± 0,3) 10^{-4}	4,95 ± 0,03	–	(7,5 ± 1) 10^{-4}
		Amino-11 undécanoïque			
5,07 ± 0,03	4,30 ± 0,03	(1,6 ± 0,1) 10^{-3}	5,23 ± 0,04	4,39 ± 0,04	(1,0 ± 0,1) 10^{-2}

On peut constater que les déterminations concernant l'acide bromo-11 undécanoïque sont d'une précision très inférieure à celles des autres déterminations. Le fonctionnement de l'électrode de verre dans ce milieu ne se révèle en effet pas entièrement satisfaisant.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Les dosages sont effectués à l'aide de solutions sodiques si les concentrations sont égales ou supérieures à 10^{-3} M. Ces solutions sont préparées par dilution de solution Titrisol dans de l'eau parfaitement dégazée. Elles sont conservées sous triple garde de soude saturée.

(*) Séance du 10 octobre 1977.

(1) Boursier du Gouvernement français.

(2) La mise au point du programme a été effectuée dans le cadre du Contrat DGRST 74-7-0938. L'acide pipémidique a été fourni par les Laboratoires Roger Bellon.

(3) J. DESBARRES et D. BAUER, *Talanta*, 22, 1975, p. 877.

(4) J. DESBARRES et H. OSMAN EL SAYED (à paraître).

Laboratoire
de Chimie analytique générale,
associé au C.N.R.S.
(L. A. 28),
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Introduction d'ions sodium dans le monoxyde de cobalt.* Note (*) de **Abdel-Majid El Balkhi, Michel Zanne** et **Charles Gleitzer,** présentée par M. Paul Laffitte.

Par action de $NaCoO_2$ sur CoO à 1 000°C, une solution solide $Na_xCo_{1-x}O$ est obtenue avec $x<0,19$. Les propriétés magnétiques sont conformes à l'effet d'induction de valence avec cobalt trivalent spin faible.

A solid solution $Na_xCo_{1-x}O$ *is obtained at* 1 000°C *with* $x<0.19$ *through reaction of* $NaCoO_2+CoO$. *The magnetic properties are in agreement with the controlled valence effect with, here, low spin trivalent cobalt.*

INTRODUCTION. — Une étude détaillée du système $NaFeO_2$-Fe-Fe_3O_4 a permis de montrer que la substitution 2 $Fe^{2+}=Na^{+}+Fe^{3+}$ dans $Fe_{1-x}O$ conduit à des titres en sodium variables avec x et atteignant 0,19 à 1 000°C ([1]).

Afin de voir l'influence de certains paramètres fondamentaux (taille des ions, ionicité de la liaison métal-oxygène) sur la capacité d'un monoxyde MO à recevoir des ions sodium, nous avons entrepris une étude similaire avec CoO.

Si le système Li_2O-CoO a fait l'objet de nombreuses études, il n'en est pas de même en ce qui concerne Na_2O-CoO sans doute à cause des difficultés expérimentales, et parce que la taille de l'ion Na^+ peut paraître trop élevée pour qu'il se substitue notablement à Co^{2+}. La littérature n'indique en effet aucune étude sur ce sujet.

TABLEAU I

$\frac{Na}{Na+Co}$	Formule chimique	$\frac{O}{Na+Co}$ dosé	Phases	a (Å)
0	CoO	1	C.F.C. Type NaCl	4,260
0,02	$Na_{0,02}Co_{0,98}O$	1,003	C.F.C. Type NaCl	4,259
0,06	$Na_{0,06}Co_{0,94}O$	1,003	C.F.C. Type NaCl	4,257
0,10	$Na_{0,10}Co_{0,90}O$	1	C.F.C. Type NaCl	4,254
0,15	$Na_{0,15}Co_{0,85}O$	1,008	C.F.C. Type NaCl	4,250
0,20	$Na_{0,20}Co_{0,80}O$	–	$NaCoO_2$ + CoO	4,248
0,25	$Na_{0,25}Co_{0,75}O$	–	$NaCoO_2$ + CoO	4,248
0,30	$Na_{0,30}Co_{0,70}O$	–	$NaCoO_2$ + CoO	4,248

SYNTHÈSE. — Des mélanges $NaCoO_2+CoO$ en proportion convenable sont intimement mélangés dans une boîte à gants en atmosphère sèche d'azote ou d'argon puis placés dans un tube en or. Le tout est ensuite dégazé à la température ambiante jusqu'à un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr, puis le tube est scellé par fusion à l'arc électrique. L'ensemble est ensuite laissé à réagir 1 h à 600-700°C, ce qui correspond à la température de préparation de $NaCoO_2$ ([2]) puis la température est progressivement élevée jusqu'à 1 000°C. Le mélange est maintenu 24 h à cette température puis trempé. Le degré d'oxydation du cobalt est déterminé par une attaque chlorhydrique ([3]).

La réaction de synthèse s'écrit :

$$x\,NaCoO_2+y\,CoO=(2x+y)\,Na_{\frac{x}{2x+y}}Co^{III}_{\frac{x}{2x+y}}Co^{II}_{\frac{y}{2x+y}}O.$$

Le titre en sodium exprimé par rapport aux cations est donc $N_{Na} = x/(2x+y)$. L'analyse chimique montre que le rapport O/(Na+Co) est pratiquement toujours égal à 1; la non-stœchiométrie de CoO est donc toujours très limitée. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

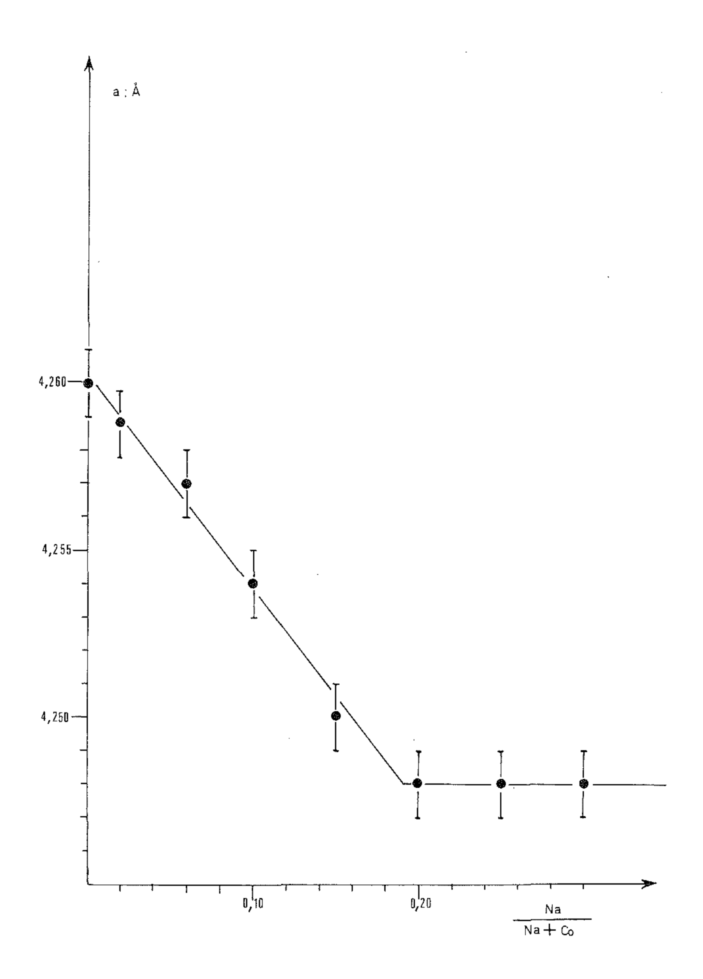


Fig. 1. — Variation du paramètre de CoO substitué par Na en fonction du titre Na/(Na+Co).

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les diagrammes de rayons X montrent l'existence d'une monophase cubique faces centrées pour des titres en sodium $N < 0,20$. Lorsque $N \geqq 0,20$, il apparaît, à côté de la phase type CoO, le composé $NaCoO_2$. La solubilité de Na_2O dans CoO, exprimée en titre cationique du sodium, est donc comprise entre 0,15 et 0,20. Une détermination plus précise à l'aide de mesures de paramètres effectuées par la méthode de l'étalon interne conduit à $N = 0,19$, comme le montre la figure 1. Ce résultat est identique à celui obtenu dans le cas de la wüstite côté fer [1]. Par contre, comme le montre la figure précédente, l'introduction de sodium dans le réseau CoO provoque une diminution du

paramètre. La comparaison du rayon ionique de Co^{2+}, qui est de 0,73 Å, avec le rayon ionique moyen du couple $Na^{+}+Co^{III}=1/2$ (1,02+0,50) soit r_m =0,76 Å, montre que le remplacement de Co^{2+} par Na^{+} ne devrait s'accompagner que d'une faible variation de paramètres. Le rayon ionique du cobalt trivalent correspond à celui donné par Demazeau ([4]) pour Co^{III} (bas spin). Les mesures magnétiques montrent en effet que le cobalt trivalent doit se trouver dans un état spin faible.

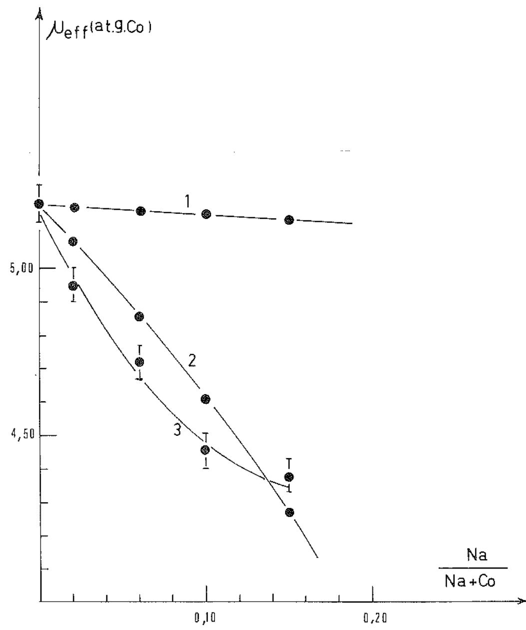


Fig. 2. — Variations des moments magnétiques des solutions solides $Na_xCo_{1-x}O$ en fonction du titre Na/(Co+Na) : 1° moment magnétique calculé Co^{3+} (haut spin); 2° moment magnétique calculé Co^{III} (bas spin); 3° moment magnétique mesuré.

Propriétés magnétiques. — Les composés sont paramagnétiques à la température ambiante avec des températures de Curie paramagnétiques négatives et présentent une transition para-antiferromagnétique lorsque la température diminue. Les résultats sont donnés au tableau II.

Le moment magnétique déterminé entre 300 et 450 K varie en fonction de la composition, comme le montre la figure 2 et le tableau II.

Tableau II

$\frac{Na}{Na+Co}$	T_N (K)	$-\theta p$ (K)	μ_{eff} mesuré /(at.g.Co)	μ_{eff} calculé (bas spin) /(at.g.Co)	μ_{eff} calculé Co^{3+} (haut spin) /(at.g.Co)
0	290	350	5,20	5,19	5,19
0,02	280	313	4,95	5,08	5,18
0,06	262	301	4,72	4,86	5,17
0,10	248	246	4,45	4,61	5,16
0,15	220	233	4,38	4,27	5,14

La variation du moment effectif avec le taux de substitution en sodium indique que le cobalt trivalent se trouve dans un état de spin faible, ce qui est conforme aux résultats obtenus dans le cas du système $Li_xCo_{1-x}O$ [5].

CONCLUSION. — La solubilité maximale du sodium dans CoO à 1 000°C est de l'ordre de 19 p. cent (exprimée en titre cationique). Cette valeur peut paraître élevée compte tenu du rayon ionique de Na^+ (1,02 Å) comparé à celui de Co^{2+} (0,73). Cependant, l'introduction de sodium dans le réseau de CoO provoque par induction de valence la formation de Co^{III} de rayon ionique inférieur à celui de Co^{2+}, d'où une compensation.

L'étude thermomagnétique prouve que le cobalt trivalent formé par induction de valence se trouve dans un état de spin faible comme dans $Li_xCo_{1-x}O$.

L'étude radiocristallographique montre que le volume de la maille diminue légèrement lorsque le titre en sodium augmente, contrairement à ce qui était observé dans le cas de la wüstite. Ceci peut s'expliquer par la taille de Co^{III} et par les effets de covalence que cela entraîne.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) J. M. CLAUDE, A. M. EL BALKHI, F. JEANNOT, C. GLEITZER et J. AUBRY, *Mém. Sc. Rev. Métallurgie*, 72, 1975, p. 599.

(2) M. VON JANSEN et R. HOPPE, *Z. anorg. allg. chem.*, 106, 1974, p. 408.

(3) R. WARD et J. D. STRUTHERS, *J. Amer. chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3090.

(4) G. DEMAZEAU, *Thèse de Doctorat*, Bordeaux, 1973.

(5) W. D. JOHNSTON, R. R. HEIKES et D. SESTRICH, *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, 7, 1958, p. 1.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S., n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la teinture « réactive ».*

Note (*) de **Eugène Riesz** et **Chantal Laget-Heurtel**, présentée par M. Henri Normant.

La présence du groupe $-N(CH_2CH_2Cl)_2$ dans un colorant azoïque soluble dans l'eau, sans affinité pour la fibre cellulosique comme dans un dérivé de l'acide salicylique ou de l'acide naphtol-2 disulfonique-3,6 ne le rend pas « réactif » pour cette fibre, tandis qu'elle rend un colorant analogue possédant un minimum d'affinité pour la fibre cellulosique comme un dérivé de l'acide hydroxy-2 naphtoïque-3 « réactif » pour cette fibre, Celle-ci, par contre, n'est pas teinte par des dérivés azoïques de l'acide hydroxy-2 naphtoïque-3, solubles dans l'eau, qui ne possèdent pas le groupe $-N(CH_2CH_2Cl)_2$ et qui n'ont pas d'eux-mêmes assez d'affinité pour la fibre cellulosique.

The presence of the $-N(CH_2CH_2Cl)_2$ *group in water soluble azoic dyes without affinity for cellulose fibre, for instance in derivatives of salicylic acid or 2-naphtol-3,6 disulfonic acid does not confer "reactivity" for this fibre, but the presence of this group in analogous dyes with a minimum of affinity for the cellulose fibre, for instance in a derivative of 2-hydroxy 3-naphtoic acide, makes them "reactive" for this fibre. In the absence of the* $-N(CH_2CH_2Cl)_2$ *group the water soluble azoic derivatives of 2-hydroxy 3-naphtoic acid do not possess enough affinity for the cellulose fibre which is therefore not dyed by them.*

Nous avons pu démontrer dans une note antérieure (1) que les atomes de chlore assez mobiles des acides chloro-2 dinitro-3,5 benzènesulfonique, chloro-2 dinitro-3,5 benzoïque et chloro-4 dinitro-3,5 benzoïque ne montrent pas de « réactivité » en solution aqueuse carbonatée envers les groupes hydroxyle de la fibre cellulosique (coton ou viscose) par ce que ces atomes de chlore, par le manque total d'affinité envers ces fibres, des trois acides mentionnés, ne peuvent pas s'approcher suffisamment des groupes hydroxyle de la cellulose.

Nous avons étendu nos recherches sur le comportement du groupe $-N(CH_2CH_2Cl)_2$ qui est généralement considéré comme « réactif » envers la fibre cellulosique. Nous avons ainsi préparé à partir de l'acétamido-4 benzènesulfochlorure, obtenu selon J. Stewart (2), l'amino-4 benzènesulfonyl-bis (chloro-β-éthyl) amide (I) (F 73°C) selon H. Brintzinger, K. Pfannstiel et H. Kodebusch (3) par condensation avec le chlorhydrate de la bis (chloro-β-éthyl) amine en présence de pyridine, suivie d'une saponification avec HCl dilué.

Ensuite nous avons diazoté la base (I) et copulé avec des solutions alcalines de l'acide salicylique, de l'acide naphtol-2 disulfonique-3,6 et de l'acide hydroxy-2 naphtoique-3 (= A). En acidifiant nous avons obtenu les trois colorants (II), (III) et (IV) sous forme d'acides libres, dont les analyses ont été en accord avec les formules globales :

$C_{17}H_{17}Cl_2N_3O_5S$ pour le dérivé salicylique (II) (F 250°C);

$C_{20}H_{19}Cl_2N_3O_9S_3$ pour le dérivé naphtol-2 disulfonique-3,6 (III) (Décom. > 260°C);

$C_{21}H_{19}Cl_2N_3O_5S$ pour le dérivé de A (IV) (F > 260°C).

$$H_2N-C_6H_4-SO_2N(CH_2CH_2Cl)_2$$

(I)

La fibre cellulosique (coton ou viscose) n'a pas été teinte par les colorants (II) et (III), mais elle a été teinte en rouge par le colorant (IV) dans les mêmes conditions (bain carbonaté). La présence de A dans la molécule du colorant était donc nécessaire pour l'obtention de cette teinture tandis que seul, le groupe $-N(CH_2CH_2Cl)_2$ n'entre pas en réaction avec les groupes hydroxyle de la cellulose (cas du dérivé salicylique et naphtol-2 disulfonique-3,6).

Étant donné que A possède une certaine affinité pour la fibre cellulosique, il était possible que la teinture obtenue avec le colorant (IV) n'était qu'une teinture substantive et non pas une teinture « réactive ». Pour résoudre ce problème nous avons préparé trois colorants

solubles dans l'eau carbonatée, par copulation de A avec les sels de diazonium de l'aniline, du sulfanilamide et de l'amino-4 benzènesulfonyl-diéthylamide (F 105-106°C) [déjà obtenu

HO–C6H3(COOH)–N=N–C6H4–$SO_2N(CH_2CH_2Cl)_2$ **II**

III (SO3H, HO3S, OH, –N=N–, $SO_2N(CH_2CH_2Cl)_2$)

IV (HOOC, OH, –N=N–, $SO_2N(CH_2CH_2Cl)_2$)

par W. H. Gray, G. A. H. Buttle et D. Stephenson [4]], sans que le groupe $-N(CH_2CH_2Cl)_2$ soit présent dans les molécules de ces colorants. Nous avons obtenu ainsi les colorants (V), (VI) et (VII), dont les analyses ont été en accord avec les formules globales :

$C_{17}H_{12}N_2O_3$ pour le dérivé de l'aniline (V) (F 243°C);

$C_{17}H_{13}N_3O_5S$ pour le dérivé du sulfanilamide (VI) (F > 260°C).

$C_{21}H_{21}N_3O_5S$ pour le dérivé de l'amino-4 benzènesulfonyl-diéthylamide (VII) (F > 260°C).

La fibre cellulosique (coton ou viscose) n'a pas été teinte par les colorants (V), (VI) et (VII) en bain carbonaté.

V (HOOC, OH, –N=N–C6H5) **VI** (HOOC, OH, –N=N–, SO_2NH_2) **VII** (HOOC, OH, –N=N–, $SO_2N(CH_2CH_3)_2$)

L'affinité de A envers la fibre cellulosique était donc trop faible pour aboutir seule à une teinture de cette fibre sans un deuxième facteur qui est le groupe $-N(CH_2CH_2Cl)_2$. Nous voyons les deux facteurs réunis dans le colorant (IV), avec lequel nous avons réalisé une teinture qui est bien « réactive ».

Néanmoins nous avons voulu examiner si le groupe $-N(CH_2CH_2Cl)_2$, jusqu'à présent fixé au sel de diazonium, devenait plus actif envers les groupes hydroxyle de la fibre cellulosique s'il est fixé à la composante de copulation. Nous avons donc préparé en milieu acétonique à partir du sulfochlorure-5 salicylique (VII) (F 171°C) (1 équivalent), obtenue selon J. Stewart [2], l'acide sulfonyl-bis (chloro-β-éthyl) amido-5 salicylique (IX), par condensation avec le chlorhydrate de la bis (chloro-β-éthyl) amine (2,5 équivalents) et la quantité calculée de NaOH en solution concentrée aqueuse et l'isolé par l'élimination de l'acétone et traitement du résidu avec HCl dilué à chaud. Les analyses du produit (IX) (F 155°C) (après dissolution dans l'acétone ou le benzène et précipitation avec l'éther de pétrole) ont été en accord avec la formule globale $C_{11}H_{13}Cl_2NO_5S$ qui lui correspond.

Le produit (IX) a été ensuite copulé en solution carbonatée avec le sel de diazonium du sulfanilamide et en acidifiant nous avons obtenu le colorant (X) (F 250°C), dont les analyses ont été en accord avec la formule globale $C_{17}H_{18}Cl_2N_4O_7S_2$. La fibre cellulosique (coton ou viscose) n'a pas été teinte par le colorant (X) en bain carbonaté.

OH, COOH, SO_2Cl — **VIII**; OH, COOH, $SO_2N(CH_2CH_2Cl)_2$ — **IX**; H_2NO_2S—C₆H₄—N=N—(OH, COOH, $SO_2N(CH_2CH_2Cl)_2$) — **X**

Nous pensons avoir démontré l'exactitude de l'hypothèse de H. Zollinger ([5]) et de nous-mêmes ([1]), selon laquelle presque tous les colorants dits « réactifs » devraient posséder un minimum d'affinité envers la fibre cellulosique, afin de pouvoir s'approcher le plus possible de celle-ci. Un atome de chlore mobile, par exemple, d'un colorant ainsi absorbé à la superficie de la fibre, créera par suite de son électronégativité un système dipolaire Colorant $-\overset{\oplus}{C}H_2 \rightarrow \overset{\ominus}{Cl}$. La partie : Colorant$-\overset{\oplus}{C}H_2$ de ce système s'additionnera dans une première phase au groupe hydroxyle de la cellulose en formant d'abord le produit intermédiaire : Cellulose$-\overset{\oplus}{O}H$ ($\overset{\ominus}{Cl}CH_2-$Colorant), puis Cellulose$-O-CH_2-$Colorant $\overset{\oplus}{H}\overset{\ominus}{Cl}\overset{\oplus}{Na}\overset{\ominus}{OH}$ en bain carbonaté.

Nous voulons finalement attirer l'attention sur le fait que la plupart des groupes dits « réactifs » énumérés par M. Hédayatullah ([6]), qui effectuent la liaison par covalence avec les groupes hydroxyle de la fibre cellulosique, produisent aussi une activité chimio thérapeutique anticancéreuse, s'ils sont fixés à des molécules spécifiques, entre autres les composantes des acides nucléïques, chapitre sur lequel les recherches sont en pleine évolution.

(*) Séance du 12 septembre 1977.

(1) *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1138.
(2) J. STEWART, *J. Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 2555-2561; *Chem. Abstr.*, 17, 1923, p. 545.
(3) H. BRINTZINGER, K. PFANNSTIEL et H. KODDEBUSCH, *Chem. Ber.*, 82, 1949, p, 389-399; *Chem. Abstr.*, 44, 1950, p, 1922-1923.
(4) W. H. GRAY, G. A. H. BUTTLE et D. STEPHENSON, *Biochem. J.*, 31. 1937, p. 724-730; *Chem. Abstr.*, 31, 1937, p, 6347.
(5) H. ZOLLINGER, *Textilrundschau*, 14, 1959, p. 122 et 123; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 12683, *Chimia*, 15, 1961, p, 189 et 190.
(6) M. HÉDAYATULLAH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 4426 et 4427.

Laboratoire de Chimie organique,
Conservatoire national
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex*, 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène-2 nitriles.* Note (*) de **Nguyen-Huy-Dung, Jean Étienne, Jean-Marie Catel** et **Yves Mollier,** présentée par M. Henri Normant.

La structure du cyano-2 phényl-3 (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène-2 nitrile est établie par diffraction de rayons X. Cette étude montre l'existence d'une seule forme Z de conformation *s-trans* où l'enchaînement carboné de la chaîne butène-nitrile présente des distances interatomiques presque identiques.

*The structure of 2-cyano-3-phenyl-4-(5-phenyl-1,2-dithiol-3-ylidene) 2-buten nitrile has been established by X-ray diffraction. This study indicates the existence of one Z isomer [*s-trans *conformation] where the buten nitrile carbon chain exhibits almost identical interatomic distances.*

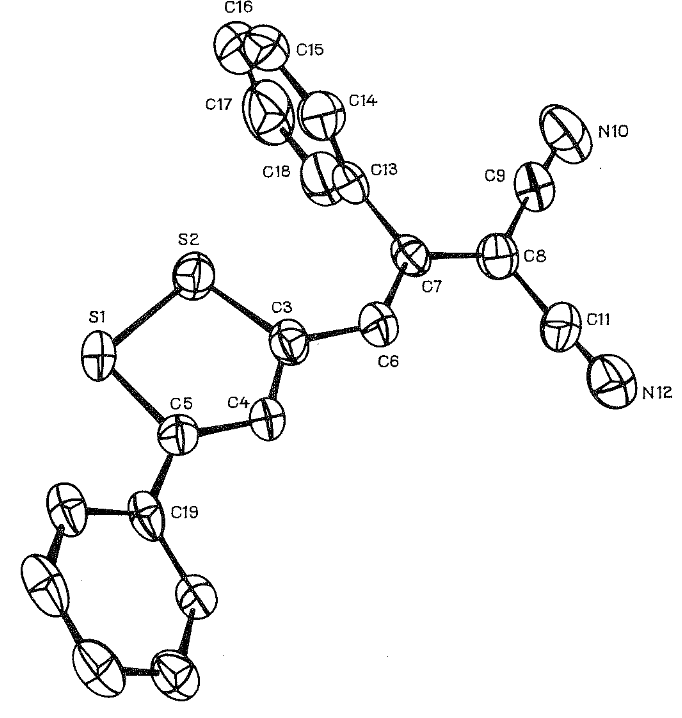
Dans une précédente Note ([1]) plusieurs d'entre nous ont décrit la synthèse de cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène-2 nitriles **1** à partir d'iodures de méthylthio-3 ou de méthyl-3 dithiole-1.2 ylium.

1 *a* $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_6H_5$, F 180°;
1 *b* $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = p\text{-}Cl-C_6H_4$, F 211°;
1 *c* $R_1 = p\text{-}Cl-C_6H_4$, $R_2 = C_6H_5$, F 226°.

Nous remarquerons que la synthèse de **1** *a* avait déjà été réalisée ([2]) par action du malononitrile sur le tétrafluoroborate de phényl-5 (β-éthylthiostyryl)-3 dithiole-1.2 ylium. Une structure de type (B) ou (C) [(C) peut être considéré comme un conformère de (A) où les substituants R_2 et H sont du même côté de la liaison 3-4] avait été attribuée à ce composé par comparaison de spectres ultraviolets. Par contre l'étude structurale déjà réalisée par deux d'entre nous ([1]) sur des composés **1** (R_1 = alkyle ou aryle, R_2 = H) par diverses méthodes physiques a mis en évidence la quasi planéité du système cyano-2 (dithiole-1.2 ylidène-3)-4 butène nitrile, de plus elle est en faveur de structure (A) ou (B). Les structures (C) et (D) [(D) conformère de (B) où les substituants R_2 et H sont du même côté de la liaison 3-4] désavantagées du point de vue encombrement stérique avaient déjà été éliminées.

Afin d'établir sans ambiguïté la structure des composés **1** *a* à **1** *c* à l'état solide, nous avons effectué une analyse par diffraction X de **1** *a*. Les monocristaux (orthorhombiques) de couleur rouge-vif se présentent sous la forme parallélépipède dont l'axe d'allongement coïncide avec l'axe *c*. Les paramètres de la maille sont : $a = 39,314$ (8), $b = 11,196$ (3), $c = 7.668$ (8) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. La masse spécifique $\rho_{mes} = 1,36$ g/cm³ permet de placer huit molécules par maille. Les extinctions systématiques conduisent au groupe spacial P *b c a*. Les intensités de 3 309 réflexions indépendantes ont été mesurées sur un diffractomètre automatique avec le rayonnement K_α du molybdène. La structure a été déterminée à l'aide, d'une part des méthodes directes et d'autre part des synthèses de Fourier successives.

L'affmement a été effectué par la méthode des moindres carrés avec matrice complète. Les facteurs $R = 0{,}047$ et $R_w = 0{,}045$ ont été obtenus après affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes autres que ceux des atomes d'hydrogène, à partir de 2 336 réflexions indépendantes répondant au critère $I > 2\sigma(I)$, où $\sigma(I)$ représente l'écart-type sur l'intensité I mesurée. La figure représente la conformation de la forme orthorhombique. Les ellipsoides d'agitation thermique correspondent à 50 % de probabilité.



Distances	(Å)	Écart-type
S1-S2	2,072	(4)
S1-C5	1,730	(8)
S2-C3	1,74	(1)
C3-C4	1,42	(1)
C4-C5	1,35	(1)
C3-C6	1,39	(1)
C6-C7	1,40	(1)

Distances	(Å)	Écart-type
C7-C8	1,38	(1)
C8-C9	1,41	(1)
C9-N10	1,14	(1)
C8-C11	1,44	(1)
C11-N12	1,13	(1)
C7-C13	1,48	(1)
C5-C19	1,47	(1)

Nous remarquerons que la forme cristalline de **1** *a* dépend du solvant de cristallisation, dans l'acétonitrile on obtient des cristaux orthorhombiques et dans le benzène des cristaux tricliniques; néanmoins les spectres infrarouges de ces échantillons déterminés à l'état solide sont superposables, donc la géométrie des molécules dans ces mailles cristallines ne doit pas être très différente.

Le cycle dithiole-1 . 2 de **1** *a* a une géométrie très voisine de celle de la méthyl-4 dithiole-1 . 2 thione-3 ([3]) ou de dérivés oxygénés du dithiole-1 . 2 [([4]), ([5])]. L'enchaînement carboné C 3

à C 8 de la chaîne butène-nitrile présente des distances interatomiques presque identiques, elles varient de 1,38 à 1,40 Å.

Cette quasi équivalence des distances n'a pas été observée jusqu'à présent dans divers malononitriles conjugués [(6), (7)]. Ce résultat montre que le système d'électrons π de la chaîne butène-nitrile est très délocalisé, chacune des liaisons a un caractère notable de double liaison; le calcul de l'indice π par les méthodes de Julg (8) ou d'Allinger (9) conduit à des valeurs de 0,7 pour C 3-C 6; 0,65 pour C 6-C 7 et 0,75 pour C 7-C 8.

Par ailleurs la valeur de l'angle dièdre entre les plans moyens du phényle sur le C 7 et du dithiole-1.2 est de 76°, la conjugaison de ce substituant phényle avec le groupement dicyanométhylène est donc très faible, ceci s'interprète aisément par l'encombrement du soufre S 2. L'angle dièdre du phényle en 5 avec le dithiole est de 29,4°; valeur analogue à celle observée dans l'ion phényl-3 dithiole-1.2 ylium (10) ou dans un (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3) éthanal (11).

La structure (A), isomère Z de conformation *s-trans*, est bien établie à l'état solide pour **1** *a* et s'étend aux composés **1** *b* et **1** *c*. De plus, en solution où un équilibre peut être envisagé entre les formes (A) et (B) (1), il n'existe probablement d'après des études préliminaires par RMN et moments dipolaires, qu'un seul conformère de type (A).

(*) Séance du 3 octobre 1977.

(1) J. M. Catel et Y. Mollier, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 361.
(2) H. Behringer et J. Falkenberg, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 1580.
(3) W. L. Kehl et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 813.
(4) M. Mammi, R. Bardi, G. Traverso et S. Bezzi, *Nature*, 192, 1961, p. 1282.
(5) R. Pinel, Y. Mollier, E. C. Llaguno et I. C. Paul, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1352.
(6) J. Silverman et N. F. Yannoni, *J. Chem. Soc.* (B), 1967, p. 194.
(7) P. Auvray, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1236.
(8) A. Julg et O. Julg, *Theoret. Chim. Acta*, 22, 1971, p. 353.
(9) N. L. Allinger et J. C. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2523.
(10) A. Hordvik et H. M. Kjøge, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 935.
(11) A. Hordvik, E. Sletten et J. Sletten, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 1377.

N.-H.-D. :
Laboratoire de Chimie minérale structurale, U.E.R. des Sciences pharmaceutiques, Université de Caen, 14032 Caen Cedex;

J. E. :
Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques de Paris-Luxembourg, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06;

J.-M. C. et Y. M. :
Laboratoire de Composés thioorganiques, E.R.A. 391, Université de Caen, 14032 Caen Cedex.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *L'isopiline, nouvel alcaloïde aporphinique isolé de l'*Isolona pilosa *Diels, Annonacées.* Note (*) de **Reynald Hocquemiller, Pierre Cabalion, Armand Bouquet** et **André Cavé,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des écorces de tronc de l'*Isolona pilosa* ont été isolés neuf alcaloïdes; deux bisbenzylisoquinoléines, curine et isochondodendrine, une proaporphine, pronuciférine et six aporphines, anonaïne, roemérine, caavérine, nornuciférine, zenkérine (méthoxy-10 caavérine), isopiline (hydroxy-1 diméthoxy-2 . 3 nor aporphine). Ces deux dernières sont des alcaloïdes nouveaux.

From trunk barks of Isolona pilosa, *Annonaceae, nine alkaloids have been isolated. Seven of them are known, curine, isochondodendrine, pronuciferine, nornuciferine, anonaine, roemerine and caaverine; two are new, zenkerine* (10-*methoxy-caaverine*) *and isopiline* (1-*hydroxy* 2,3-*dimethoxy noraporphine*).

Isolona pilosa Diels ([1]) est une Annonacée de la sous-famille des Monodoroïdées, originaire des forêts denses et humides de l'Afrique centrale. Cet arbuste de 10 à 15 m de hauteur se reconnaît aisément au caractère pileux de ses fleurs, de ses feuilles et de ses rameaux jeunes. Il se rencontre au Cabinda, au Congo et au Gabon, dans les massifs du Mayombe et du Chaillu. On ne possède aucun renseignement sur les usages traditionnels de l'*Isolona pilosa sensu stricto*, au contraire on sait que les graines d'*Isolona congolana*, espèce très affine, représentée au Zaïre et en Centrafrique, servent comme savon et que le bois tendre est employé en menuiserie ([2]).

Des tests préliminaires ayant montré la présence de terpènes et d'alcaloïdes [([3]), ([4])], nous avons entrepris l'étude des alcaloïdes de cette espèce, ce qui fait l'objet de la présente Note.

Le travail a porté sur deux échantillons d'écorces de tronc (n° d'herbier PC 133 et Paul Sita 3899, Laboratoire de Phanérogamie du Museum national d'Histoire naturelle).

Les alcaloïdes ont été extraits de manière classique, dégraissage à l'éther de pétrole, extraction par le chloroforme après alcalinisation, purification par passage à l'état de sels. Ils ont été obtenus avec des rendements de 1,98 % (PC 133) et de 1,50 % (PS 3899).

Les différents alcaloïdes constituant le mélange ont été isolés par chromatographies successives sur colonnes d'alumine ou de silice, et par chromatographie préparative sur couche mince de silice. Neuf alcaloïdes ont ainsi été séparés. Sept sont connus et ont été identifiés par analyse de leurs données spectrales et comparaison avec des échantillons authentiques. Deux sont des bisbenzyltétrahydroisoquinoléines, la curine constituant de très loin l'alcaloïde majoritaire (75 % des alcaloïdes totaux) et l'isochondodendrine [([5]), ([6]), ([7])]. Les autres alcaloïdes qui existent tous à une teneur inférieure à 2 % des alcaloïdes totaux appartiennent au groupe des aporphines ou alcaloïdes proches; cinq d'entre eux ont été identifiés ([8]) à la caavérine ([9]), la roemérine, l'anonaïne, la nornuciférine et la pronuciférine [([10]), ([11])]; les deux derniers sont nouveaux, la *zenkérine* ou méthoxy-10 caavérine tout récemment extraite d'un autre *Isolona*, l'*Isolona zenkeri* Engler ([12]) et l'*isopiline*.

L'isopiline, **1**, $C_{18}H_{19}O_3N$, ($M^{+\cdot}$ 297), constitue environ 0,7 % des alcaloïdes totaux. Elle cristallise de l'éther ou du chloroforme, en petits prismes, F 153° (éther), $[\alpha]_D$ −55° (méthanol, $c=1{,}06$), spectre de masse $M^{+\cdot}$ 297 (94 %) *m/e* 296 (100 %), 282 (30 %), 268 (21 %), 266 (21 %), 165 (16 %), 151 (18 %). Son spectre ultraviolet [éthanol, λ (nm) (log ε)] : 220 (4,39), 275 (4,15), 292 ép. (3,91), 310 (3,78) ainsi que le spectre de RMN ($CDCl_3$, δ TMS = 0) (*voir* tableau) suggèrent son appartenance au groupe des aporphines ([13]). Le spectre ultraviolet subit en milieu alcalin un déplacement bathochrome qui indique l'existence dans la molécule

d'un ou plusieurs groupements phénoliques, ce qui est confirmé par la présence dans le spectre infrarouge d'une bande d'absorption à 3 500 cm^{-1} attribuable à un groupe OH libre.

1 $R_1=R_2=H$ isopiline, **2** $R_1=CH_3$, $R_2=H$, **3** $R_1=H$, $R_2=CH_3$, **4** $R_1=R_2=CH_3$, **5** $R_1=R_2=COCH_3$,

TABLEAU

Spectres de RMN ($CDCl_3$, δ TMS = 0)

	1	2	3	4	5
OCH_3 1	–	–	3,74 (s)	3,73 (s)	–
OCH_3 2	3,95 (s)	3,97 (s)	3,96 (s)	3,95 (s)	3,89 (s)
OCH_3 3	3,88 (s)	3,89 (s)	3,92 (s)	3,91 (s)	3,89 (s)
NCH_3 6	–	2,57 (s)	–	2,53 (s)	–
H 11	8,30 (m)	8,27 (m)	8,24 (m)	8,20 (m)	7,89 (m)
H 8, 9 et 10	7,24 (m)	7,22 (m)	7,20 (m)	7,23 (m)	7,24 (m)
NAc 6...........	–	–	–	–	2,18 (s)
OAc 1...........	–	–	–	–	2,32 (s)

L'observation du spectre de RMN de l'isopiline, **1**, montre l'absence de signal attribuable à un groupe N-méthyle, ce qui classe l'isopiline parmi les nor-aporphines. On note de surcroît la présence de deux protons échangeables par deutériation, attribués au groupe phénolique et au groupe amine secondaire, ce qui est confirmé par l'obtention d'un dérivé O,N-diacétylé, **5**. L'examen des signaux habituels en série aporphinique [(6), (13)] permet de postuler une hypothèse de structure. Le noyau D n'est pas substitué, le proton 11 apparaissant sous forme d'un multiplet centré à $8,30 \cdot 10^{-6}$ et les protons 8, 9 et 10 sous forme d'un massif centré sur $7,24 \cdot 10^{-6}$. Le cycle A est donc trisubstitué par le groupement phénol et deux méthoxyles, ce qui est confirmé par l'absence de signal vers $6,60 \cdot 10^{-6}$ attribuable au proton 3 des aporphines. Le champ relativement faible ($3,88$ et $3,95 \cdot 10^{-6}$) auquel résonnent les deux groupes méthoxyle, fait placer le groupement phénol en 1, il est en effet connu [(6), (14)] qu'un méthoxyle en 1 résonne à champ plus fort compris entre 3,4 et 3,7. Ceci sera d'ailleurs confirmé par examen du spectre de RMN des dérivés **3** et **4** ayant subi une *O-méthylation*.

On peut donc dès à présent postuler pour l'isopiline la structure d'une hydroxy-1, diméthoxy-2.3 noraporphine.

Afin de confirmer cette hypothèse et d'établir une corrélation avec la O-méthyl-liridinine (15), quatre différents dérivés de l'isopiline ont été préparés.

La N-méthylation par la méthode au formol-borohydrure de sodium fournit la N-méthylisopiline, **2**, cristallisant du méthanol en prismes blancs, F 220-222° (décomposition), $[\alpha]_D - 56°$ (méthanol, $c = 0,2$), spectre de masse en accord avec la formule attendue, $C_{19}H_{21}O_3N$, $M^{+\cdot}$ 311, pics remarquables à *m/e* 310 (100 %), 296 (45 %), 280 (25 %), 268 (34 %), 165 (9 %) et 153 (8 %). Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des groupes $N-CH_3$ à 2 800-2 798 cm^{-1} et OH à 3 500 cm^{-1}. Le spectre ultraviolet est comparable à celui de l'isopiline, y compris le déplacement bathochrome en milieu alcalin. Le spectre de RMN ne diffère de celui de l'isopiline que par la présence d'un singulet à $2,57 . 10^{-6}$ attribuable au NCH_3.

La O-méthylisopiline, **3**, a été obtenue par action du diazométhane. Elle n'a pu être obtenue cristallisée. Spectre de masse : $M^{+\cdot}$ 311 (70 %) et *m/e* 310 (100 %), 296 (27 %), 294 (24 %), 282 (16 %), 280 (50 %), 165 (16 %) et 152 (22 %). L'examen des spectres ultraviolet et infrarouge confirment la disparition de la fonction phénolique et l'on note sur le spectre de RMN l'apparition d'un singulet à $3,74 . 10^{-6}$ caractéristique d'un groupement OCH_3 en 1 sur un noyau aporphine.

La O,N-diméthylisopiline, **4**, a été préparée à partir des dérivés **2** et **3**. Les deux produits sont identiques et n'ont pu être obtenus cristallisés, $M^{+\cdot}$ 325 (90 %), *m/e* 324 (100 %), 310 (65 %), 294 (71 %), 282 (37 %), 165 (26 %) et 152 (26 %).

L'examen du spectre infrarouge de **4** montre que ce dérivé est O,N-diméthylé : absence de ν (OH) à 3 500 cm^{-1} et présence d'une ν (N—C) (NCH_3) à 2 800-2 798 cm^{-1}.

Les diverses données spectrales du dérivé **4** sont en tous points compatibles avec la structure proposée pour l'isopiline. Il s'agit de la O-méthyl-liridinine ([15]) ou méthoxy-3 nuciférine ([16]), ou encore triméthoxyaporphine ([17]).

Cependant les données spectrales de RMN de **4** diffèrent de celles de ([16]) d'une façon encore inexpliquée.

La O,N-diacétylisopiline, **5**, a été obtenue par action de l'anhydride acétique dans la pyridine. Elle cristallise de l'éther ou du chlorure de méthylène en fines aiguilles blanches, F 196°, $[\alpha]_D - 316°$ (éthanol, $c = 0,22$), spectre de masse $M^{+\cdot}$ 381, *m/e* 350 (17 %), 338 (7 %), 307 (83 %), 267 (100 %), 165 (17 %) et 152 (27 %). Le spectre infrarouge présente deux bandes d'absorption intenses et fines à 1 765 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ ester) et 1 630 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ amide). Sur le spectre de RMN on note l'apparition de deux singulets correspondant aux acétyles d'amide et d'ester. De plus on note l'influence du groupe O-acétyle blindant le proton en 11 de $0,40 . 10^{-6}$, ce qui confirme encore la position en 1 de l'hydroxyle phénolique de l'isopiline.

L'isopiline vient donc avec la zenkérine augmenter le nombre des aporphines substituées en 3, groupe encore peu fourni jusqu'à présent. Dans cet *Isolona*, les aporphines ne constituent toutefois que des alcaloïdes mineurs, les produits majoritaires étant des bisbenzyltétrahydroisoquinoléines, type d'alcaloïdes encore peu décrit chez les Annonacées. C'est à notre connaissance la première fois que la curine est isolée d'une Annonacée. Quant à l'isochondodendrine, elle a été récemment isolée de *Guatteria megalophylla* Diels ([18]) et d'un autre *Isolona*, l'*Isolona hexaloba* (Pierre) Engl. et Diels ([19]) qui ne contient d'ailleurs que des bisbenzyltétrahydroisoquinoléines.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

([1]) A. LE THOMAS, *La famille des Annonacées*, in *Flore du Gabon*, A. AUBRÉVILLE, Paris, 1969, p. 16.

([2]) R. BOUTIQUE, *La famille des Annonacées*, in *Flore du Congo Belge et du Ruanda-Burundi*, II, 1951, p. 256.

(3) A. BOUQUET et A. FOURNET, *Fitoterapia*, 4, 1975, p. 175.
(4) P. CABALION, A. FOURNET, P. MANGENEY et A. BOUQUET (à paraître).
(5) I. R. C. BICK, J. HARLEY-MASON, N. SHEPPARD et M. J. VERNENGO, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1896.
(6) H. KING, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 737.
(7) J. BALDAS, Q. N. PORTER, I. R. C. BICK et M. J. VERNENGO, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2059.
(8) H. GUINAUDEAU, M. LEBOEUF et A. CAVÉ, *Lloydia*, 1975, p. 275.
(9) Échantillon-témoin aimablement fourni par le Professeur C. Casagrande de Milan.
(10) K. BERNAUER, *Helv. Chim. Acta*, 1963, p. 1783.
(11) T. KAMETANI et H. YAGI, *J. Chem. Soc.*, (C), 1967, p. 2182.
(12) A. CAVÉ, A. FOURNET, P. CABALION et A. BOUQUET (à paraître).
(13) M. SHAMMA, *The Isoquinoline Alkaloids*, Academic Press., 1972.
(14) W. H. BAARSCHERS, R. R. ARNDT, K. PACHLER, J. A. WEISBACH et B. DOUGLAS, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4778.
(15) A. ABDUSAMATOV, R. ZIYAEV et S. Y. YUNUSOV, *Khim. Prirodn. Soedin*, 6, 1975, p. 813.
(16) P. WIRIACHITRA et M. CAVA, *J. Org. Chem.*, 42, n° 13, 1977, p. 2274.
(17) I. R. C. BICK et G. K. DOUGLAS, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1997.
(18) C. GALEFFI, G. B. MARINI-BETTOLO et D. VECCHI, *Gaz. Chim. Ital.*, 105, 1975, p. 1207.
(19) R. HOCQUEMILLER, P. CABALION et A. CAVÉ (à paraître).

R. H., P. C. et A. C. :
Laboratoire de Matière médicale,
U.E.R. de Chimie thérapeutique,
rue Jean-Baptiste Clément,
92290 *Chatenay-Malabry;*

A. B. :
Centre O.R.S.T.O.M.,
B. P. n° 181,
Brazzaville,
Congo.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagrammes de phase de smectogènes.* Note (*) de **Lionel Liebert, William B. Daniels, Jean Billard** et **Jacques Malthète,** présentée par M. Jean Laval.

Les diagrammes de phase de deux smectogènes de moments dipolaires différents, le *p, p'*-di-*n*-décyloxytolane et le *n*-tétradécyl-3 β (5 α) cholestane mettent en évidence l'effet contraire de la pression sur l'existence des mésophases : la disparition de mésophases pour le premier et l'accroissement des domaines de température pour le second.

The phase diagrams of p, p'-di-n-decyloxytolan and 3 β-*n-tetradecyl* (5 α) *cholestane smectics with quite different dipolar moment show two opposite effects of pressure: for the first compound the mesophases disappear and for the second, the temperature field increases.*

Quelques auteurs [([1]) à ([4])] ont déjà étudié l'influence de la pression et de la température sur les transitions de phase de divers composés présentant des mésophases smectiques. A température constante un accroissement de pression correspond à une diminution de la distance intermoléculaire moyenne à agitation thermique constante.

Certains des diagrammes de phase de ces produits possèdent un point triple qui traduit la disparition de l'une des mésophases. Les molécules de ces corps possèdent des moments dipolaires qui ont été invoqués pour expliquer l'existence des mésophases smectiques. Il nous a paru intéressant d'étudier l'effet de la pression sur deux smectogènes, l'un comportant des moments dipolaires importants et l'autre n'en possédant pratiquement pas.

Les produits utilisés sont le *p, p'*-di-*n*-décyloxytolane [formule (I)] et le 3 β-*n*-tétradécyl (5 α) cholestane [formule (II)].

(I) n $C_{10}H_{21}O$—C_6H_4—C ≡ C—C_6H_4—$OC_{10}H_{21}$ n (5)

(II) [formule développée du 3 β-n-tétradécyl (5 α) cholestane : n $C_{14}H_{29}$, H] (6)

(I) et (II) présentent respectivement les changements d'états :

$$K \underset{12.5}{\overset{86.5}{\leftrightarrows}} S_C \underset{0.7}{\overset{89}{\leftrightarrows}} S_A \underset{0.85}{\overset{95.5}{\leftrightarrows}} N \underset{0.8}{\overset{101}{\leftrightarrows}} L$$

et

$$K \underset{10.0}{\overset{64}{\leftrightarrows}} S_A \underset{0.38}{\overset{83.5}{\leftrightarrows}} N^* \underset{0.24}{\overset{87.5}{\leftrightarrows}} L$$ ([7])

Les diagrammes de phase pression-température (*fig.* 1 et 2) de ces composés ont été obtenus par observation microscopique des textures dans une cellule haute pression déjà décrite ([1]). Le diagramme du *p, p'*-di-*n*-décyloxytolane possède trois points triples. L'un à

105°C et 0,440 kbar est le point où sont en équilibre les mésophases smectique C, smectique A et nématique, au-delà de ce point le smectique A disparaît. Un autre à 102°C et 0,580 kbar correspond à l'équilibre de deux phases cristallines K_1 et K_2 et de la mésophase smectique C. Enfin le dernier marque l'équilibre des mésophases smectique C, nématique et de la phase liquide. Il délimite le domaine de la mésophase nématique. Le deuxième

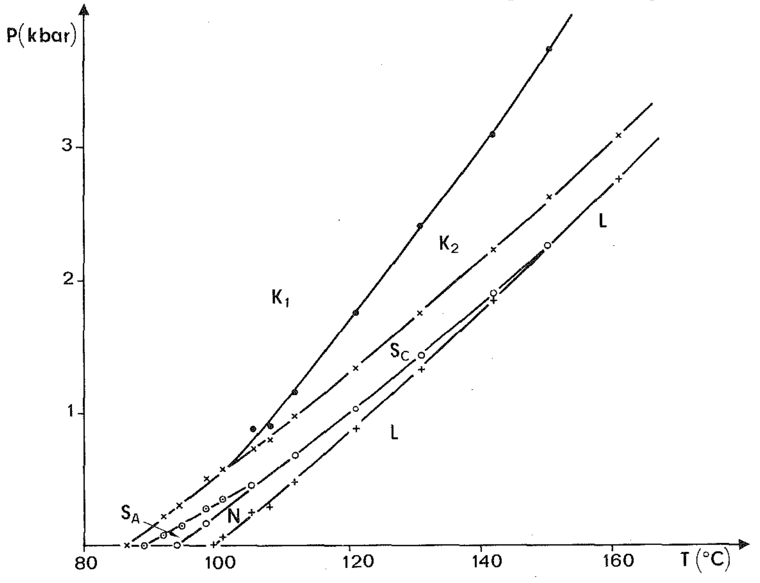


Fig. 1. — Diagramme de phase du *p, p'*-di-*n*-décyloxytolane.

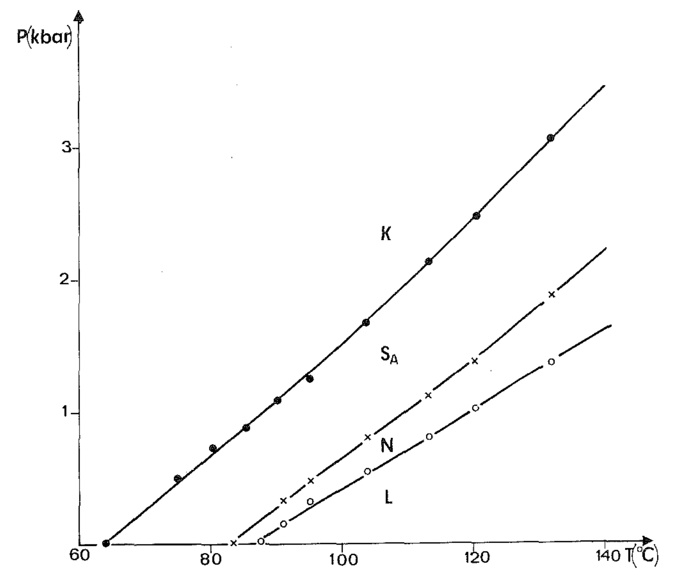


Fig. 2. — Diagramme de phase du 3 β-*n*-tétradécyl (5 α) cholestane.

TABLEAU

Changements de volumes molaires

	$K \rightleftarrows S_C$	$K \rightleftarrows S_A$	$S_C \rightleftarrows S_A$	$S_A \rightleftarrows N$	$N \rightleftarrows L$
I	21 ,9		1 ,66	1 ,46	1 ,23
II		17 ,0		0 ,70	0 ,51

Pour les transitions indiquées en tête des colonnes, les changements des volumes molaires des corps I et II sous la pression atmosphérique sont donnés en centimètres cubes par mole.

diagramme obtenu avec le dérivé cholestanique indique au contraire que les mésophases se stabilisent par augmentation de la pression et de la température. Il semble donc que la pression puisse jouer deux rôles contraires sur la stabilité des mésophases suivant les composés mis en jeu.

Des courbes d'équilibres (*fig.* 1 et 2) peuvent être déduits les changements de volumes molaires à la pression atmosphérique par application de la formule de Clapeyron (tableau).

(*) Séance du 24 octobre 1977.

(1) P. H. Keyes, H. T. Weston, W. J. Lin et W. B. Daniels, *J. Chem. Phys.*, 63, 1975, p. 5006.

(2) R. Shashidhar et S. Chandrasekhar, *J. de Phys.*, 36 C 1, 1975, p. 49.

(3) T. J. McKel et J. R. McColl, *Phys. Rev. Let.*, 34, 1975, p. 1076.

(4) M. Dvolaitzky, R. K. Bogardus Jr., W. B. Daniels et J. Billard, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 5.

(5) J. Malthète, M. Leclercq, M. Dvolaitzky, J. Gabard, J. Billard, V. Pontikis et J. Jacques, *Mol. Cryst.*, 23, 1973, p. 233.

(6) J. Malthète, J. Billard et J. Jacques, *Mol. Cryst.*, Let. 41, 1977, p. 15.

(7) Dans cette notation K désigne l'état cristallin, S_C et S_A les états smectiques C et A, N et N* les états nématique et cholestérique respectivement. Les valeurs numériques placées au-dessus des flèches sont les températures des transitions exprimées en degrés Celsius; celles disposées en dessous sont les enthalpies des changements d'état (kcal/mole).

Laboratoire
de Physique des Solides,
associé au C.N.R.S.,
Université Paris-XI,
91405 *Orsay;*
Department of Physics,
University of Delaware,
Newark,
Delaware 19711,
U.S.A.;
et
Laboratoires de Chimie organique
des Hormones
(Groupe de Recherches du C.N.R.S.),
et de Physique
de la Matière condensée,
équipe associée au C.N.R.S.,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude sous haute pression de la métastabilité et de la stabilité des deux phases du 1.2-dichlorobenzène.* Note (*) de **Henri Saint-Guirons** et **Pierre Xans**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude par analyse thermique différentielle sous haute pression ($P \leqq 3000$ bar) du 1.2-dichlorobenzène dispersé au sein d'émulsions permet d'obtenir dans le diagramme pression-température la courbe d'équilibre de la forme stable α, la courbe de fusion de la forme métastable β et de matérialiser les températures plus probables de rupture de surfusion T* en fonction de la pression. On constate que le degré de surfusion augmente avec la pression. La variation à la pression atmosphérique du volume molaire de chaque phase a pu être obtenue pour les différentes transformations.

From the study by differential thermal analysis under high pressure (up to 3,000 bar) *of* 1.2-*dichlorobenzene dispersed within emulsions, it has been possible to determine experimentally in the* P-T *diagram the equilibrium-curve of the stable α phase, the melting curve of the metastable β phase and the most probable breakdown of supercooling temperatures* T*. *It has been found that upon increasing* P *the degree of supercooling increases. The variations at atmospheric pressure of molar volume between phases could be derived for the different transformations.*

Cette étude s'inscrit dans le cadre de recherches effectuées sous haute pression sur la métastabilité et le polymorphisme de divers composés [(1) à (4)].

Il a été montré [(5), (6)] par analyse enthalpique différentielle, l'existence à la pression atmosphérique des deux phases du 1.2-dichlorobenzène en expérimentant sur des échantillons pris sous des volumes de l'ordre du micron-cube. Au refroidissement un signal traduisant la rupture de métastabilité est obtenu aux environs de −110°C; au réchauffement deux signaux à T_{F_α} et T_{F_β} sont détectés, l'un correspond à la fusion de la variété stable (α) observable à tout volume et l'autre à la fusion de la forme β qui n'apparaît que si l'on opère sur des volumes assez petits :

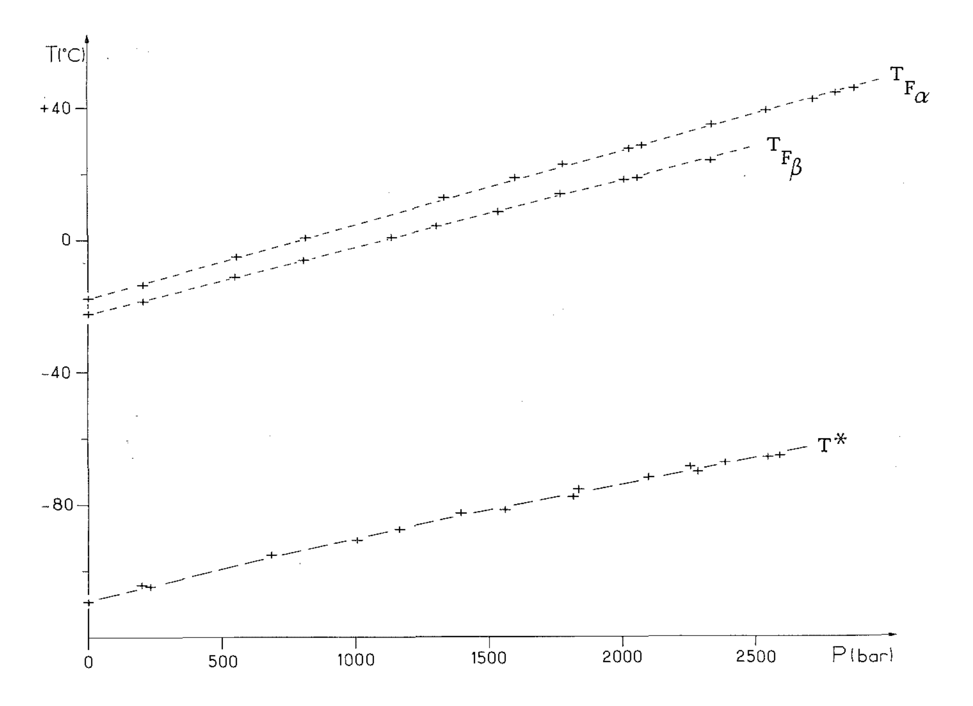
$$T_{F_\alpha} = -17{,}8 \pm 0{,}6°C, \qquad T_{F_\beta} = -22{,}7 \pm 0{,}6°C.$$

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Le dispositif d'analyse thermique différentielle comprend essentiellement un bloc porte échantillon mobile en cuivre où trois cavités cylindriques sont percées dans la paroi parallèlement à la génératrice du cylindre. Le bloc est fixé à l'intérieur d'une bombe calorimétrique, en regard les thermocouples solidaires du système transmettent les informations à un enregistreur à deux voies. Les cycles de refroidissement et de réchauffement successifs sont effectués par l'intermédiaire d'un dispositif plongeant dans l'azote liquide d'une part et d'une résistance chauffante entourant le corps de la bombe calorimétrique d'autre part. La liaison entre le compresseur et la cellule est assurée par un tube capillaire souple. Le fluide transmetteur de pression est un gaz (azote, argon); ce dernier n'influe pas sur les points de fusion déterminés contrairement à ce qui se produit dans certains cas (7). La précision sur les températures est de ±0,5°C, celle sur les pressions de ±20 bar.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Pour étudier des volumes de substance de l'ordre du micron-cube, on disperse le 1.2-dichlorobenzène (produit « Prolabo » pour analyse) dans un support émulsionnant convenable [mélange de glycérol, sorbitol et laurylsulfate de sodium (5)].

Au cours du refroidissement à la pression atmosphérique d'une émulsion de 1.2-dichlorobenzène stabilisée plusieurs jours, la rupture de métastabilité est obtenue aux environs de − 109,5°C; l'étude effectuée à des pressions croissantes jusqu'à 3 000 bar permet de situer dans le diagramme température-pression les températures plus probables de rupture de surfusion (*fig.*); exemple : P = 2 500 bar, T* = − 66°C.

La légère dispersion de ces températures est due au fait que les études sont effectuées après différentes durées *t'* de conservation à température ambiante. Au cours de cette évolution, on



Variations de T*, T_{F_β}, T_{F_α} en fonction de la pression.

observe une élévation de T* jusqu'à une valeur de *t'* égale à quelques jours où cette élévation cesse [([5]), ([6])].

Au réchauffement nous obtenons deux pics de fusion dans le domaine de pression étudié (*fig.*). Les températures de fusion sont ainsi déterminées ce qui nous permet de tracer dans le diagramme température-pression les courbes d'équilibre des deux phases du 1.2-dichlorobenzène.

En résumé, nous obtenons au cours du refroidissement un seul pic de cristallisation semblant traduire le fait qu'il n'y a qu'un seul type de transformation liquide → cristal alors qu'au réchauffement nous avons deux pics de fusion, l'un correspondant à la fusion de certaines « gouttes » formées de cristal stable α et l'autre à la fusion d'un autre cristal (noté β).

Remarquant que les courbes $T_{F_\alpha}(P)$, $T_{F_\beta}(P)$ sont pratiquement des droites, il est aisé de déterminer pour chaque courbe $T = f(P)$ la pente dT/dP de chaque droite. Sachant que

$l_\alpha = 3{,}01$ kcal/mole et que $l_\beta = 3{,}00$ kcal/mole on détermine Δv_i variation du volume molaire à la transformation correspondante, à la pression atmosphérique, en utilisant l'équation de Clapeyron sous la forme

$$\Delta v_i = \frac{l_i}{T_{F_i}} \left[\frac{dT}{dP} \right]_i, \qquad \text{avec} \quad i = \alpha, \beta,$$

$$\Delta v_\alpha = 11 \text{ cm}^3, \qquad \Delta v_\beta = 10 \text{ cm}^3.$$

(*) Séance du 24 octobre 1977.

(1) G. BARNAUD et P. XANS, *Journées de calorimétrie et d'analyse thermique*, Grenoble, mai 1975.

(2) P. XANS et G. BARNAUD, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 25.

(3) P. XANS, H. SAINT-GUIRONS et J. P. DUMAS, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 10, 1977, p. L 267.

(4) P. XANS et J. P. DUMAS, *J. Chim. Phys.*, 74, nos 7-8, 1977, p. 751.

(5) J. P. DUMAS, *Thèse de Doctorat d'État*, Pau, 1976.

(6) J. P. DUMAS, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 549.

(7) L. BOSIO, A. DEFRAIN et G. FOLCHER, *J. Chim. Phys.*, 73, nos 7-8, 1976, p. 813.

Laboratoire de Thermodynamique,
Université de Pau
et des pays de l'Adour,
Institut universitaire
de Recherche scientifique,
avenue Philippon,
64010 *Pau.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique de pentacyanoaminoferrates (II) de sodium.* Note (*) de **Michel Biquard, Jean-Louis Brisset** et **René Gaboriaud,** présentée par M. Paul Laffitte.

De nombreux complexes Fe $(CN)_5LNa_3$ (L : pyridine 4 substituée) ont été préparés et caractérisés par leur spectre d'absorption moléculaire. L'étude polarographique montre que le potentiel $E_{1/2}$ d'oxydation de chacun d'eux est indépendant du pH (pH > 3). Une corrélation linéaire de type Hammett a aussi été établie entre les valeurs des $E_{1/2}$ et les pK_a des coordinats L, ce qui permet d'estimer le pK_a de bases très faibles.

A series of sodium pentacyanoaminoferrates (II) Fe $(CN)_5LNa_3$ *where* L *is a 4-substituted pyridine has been synthesized. The voltammetry of the compounds shows that one electron is involved in a reversible redox process. The half-wave potential* $E_{1/2}$ *in oxidation is found to be constant for a given compound and* pH *independent in the range* $3 < pH < 13$. *In addition, a Hammett type linear correlation is stated between* $E_{1/2}$ *and the* pK *of the ligand* L; *this allows an estimation of the magnitude of the* pK_a *of very weak bases from the determination of* $E_{1/2}$ *of the complex.*

Le choix des pentacyanoaminoferrates Fe $(CN)_5LNa_3$ (L : coordinat aminé) pour l'étude des mécanismes de complexation a été guidé par des considérations de simplicité. Sur ce type de composé en effet, seul le coordinat L est labile et peut être échangé avec un coordinat L', ainsi qu'il a été montré par ailleurs [([1]), ([2])]. Un complément naturel à l'étude cinétique consiste à examiner le comportement électrochimique de tels composés sur lesquels la littérature fournit peu de renseignements [([1]), ([3])]. Il a paru intéressant d'établir si les systèmes pentacyanoaminoferrates (II)/pentacyanoaminoferrates (III) et ferrocyanure/ferricyanure présentaient quelque similitude, et en particulier, si le choix judicieux du coordinat aminé permettait d'obtenir des « tampons rédox » capables de couvrir une très large plage de potentiel. Dans cette Note sont rapportés quelques résultats relatifs aux ferrates Fe $(CN)_5LNa_3$ pour lesquels L désigne des pyridines substituées en position 4.

Préparation des composés. — Le produit commercial de départ est le pentacyanoaminoferrate (II) de sodium. Les divers dérivés Fe $(CN)_5LNa_3$ ont été préparés par échange du coordinat NH_3 par une pyridine 4-substituée selon une méthode décrite dans la littérature ([1]). Des précautions particulières ont toutefois été apportées lors de la précipitation du produit. Les analyses sont conformes aux prévisions et indiquent une teneur en eau de cristallisation variable selon les composés; ces résultats sont d'ailleurs confirmés par une étude en spectrophotométrie infrarouge.

Étude voltampérométrique. — Les courbes courant-tension ont été tracées par voltampérométrie à trois électrodes : l'électrode indicatrice est constituée par un disque de platine poli tournant à 600 tr/mn, et les potentiels sont repérés par rapport à l'ECS aqueuse.

L'acidité des solutions aqueuses étudiées est fixée soit par des tampons, soit par la présence de base forte en concentration importante et la force ionique est ajustée à 0,5 M à l'aide de KCl. Le pH des solutions est mesuré immédiatement après le tracé des courbes intensité-potentiel.

Résultats. — L'examen des graphes courant-tension montre que :

— deux critères classiques de réversibilité sont vérifiés : la différence des potentiels aux 3/4 et 1/4 de la vague vaut 0,06 V et la transformée $\log (i_{lim} - i)/i = f(E)$ est bien linéaire;

— un seul électron est échangé;

— le processus d'oxydation à l'électrode est contrôlé par la diffusion.

Pour chaque composé, les potentiels de demi-vague se distribuent autour d'une valeur constante et s'en écartent de moins de 5 mV, ce qui correspond à la précision de la méthode employée. On peut donc caractériser chaque ferrate par la valeur moyenne $E_{1/2}$ lorsque le pH du milieu est supérieur à 3. Une étude spectrophotométrique montre de plus que pour $3<pH<13$, la variation d'acidité est sans influence sur les bandes d'absorption des composés. La valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale fournit d'ailleurs une autre grandeur caractéristique permettant d'identifier le composé $Fe(CN)_5L^{3-}$ (tableau). Toutefois, en milieu acide (pH < 3) les spectres dérivent vers les courtes longueurs d'onde et les courbes voltampérométriques confirment l'évolution des systèmes rédox dans le temps.

TABLEAU

Valeurs de $E_{1/2}$ (en millivolts, rapporté à l'ECS), *de* pK_a *et de la longueur d'onde d'absorption maximale pour les composés* $Fe(CN)_5LNa_3$, L *désignant une pyridine* 4-*substituée*

Produits	Substituant	$E_{1/2}$	E ([f])	pK_a	$\lambda_{max, nm}$
1	$-N(CH_3)_2$	112	–	9,83 ([e])	655
2	$-NH_2$	138	–	9,27 ([a]); 9,62 ([e])	550
3	$-C_2H_5$	207	–	6,27	360
4	$-CH_3$	208	203	6,13 ([a]); 5,95 ([b]); 6,25 ([c]); 6,18 ([e])	400
5	$-C_6H_5$	235	–	5,50	405
6	$-H$	237	233	5,30 ([a]); 5,29 ([e])	370
7	$-COO^-$	265	–	4,66 ([c]); 4,61	445
8	$-CHO$	270	–	4,48 ([b]); 4,60 ([d]); 4,93 ([e]); 4,58	395
9	$-COCH_3$	285	–	3,55 ([d]); 3,86 ([e])	480
10	$-CONH_2$	290	253	3,43 ([b])	440
11	$-CN$	315	–	1,89 ([a]); 1,83 ([b]); 2,20 ([c])	475
12	2.4 dicyano	430	–	−1,2	395

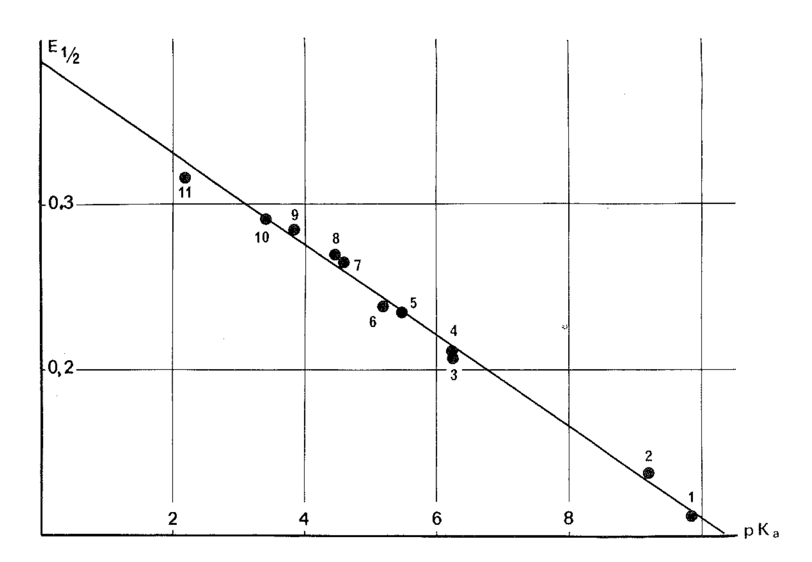
([a]) C. L. Liotta, E. M. Perdue et H. P. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 7308.
([b]) C. Tissier et M. Tissier, *J. Chim. Phys.*, 73, 1976, p. 149.
([c]) J. Clark et D. D. Perrin, *Quat. Rev.*, 18, 1964, p. 295.
([d]) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2325.
([e]) M. R. Chakrabarty, C. H. Handloser et M. W. Mosher, *J. C. S. Perkin II*, 1973, p. 938.
([f]) *Cf.* ([3]).

Il apparaît donc que les potentiels $E_{1/2}$ des couples $Fe(CN)_5L^{3-}/Fe(CN)_5L^{2-}$ sont invariants sur plus de 10 unités pH, ce qui se traduit par des diagrammes $E_{1/2}$-pH rigoureusement horizontaux. Le comportement électrochimique de ces systèmes est donc très similaire à celui des hexacyanoferrates (II) et (III).

Les résultats obtenus par cette étude permettent en outre de confirmer certaines valeurs de potentiels d'oxydation [([1]), ([3])] de pentacyanoaminoferrates obtenues par potentiométrie. C'est le cas, par exemple, des complexes de la pyridine et de la méthyl-4 pyridine pour lesquels l'écart entre le potentiel d'oxydation et le $E_{1/2}$ est inférieur à 5 mV; cet écart atteint par contre 40 mV environ pour le complexe de l'isonicotinamide.

Par ailleurs, les potentiels caractéristiques $E_{1/2}$ des pentacyanoferrates étudiés se distribuent régulièrement entre 110 et 320 mV par rapport à l'électrode au calomel saturée. L'emploi de ces composés peut donc être envisagé comme éléments d'une famille de tampons d'oxydo-réduction couvrant plusieurs centaines de millivolts. La synthèse de nouveaux composés faisant appel à d'autres coordinats permet d'ailleurs d'élargir considérablement le domaine des potentiels contrôlés, ainsi que le montrent certaines expériences préliminaires.

Ces résultats permettent de reprendre sous une autre forme, mais d'une façon plus commodément exploitable sur le plan expérimental, les idées que Smith et coll. [4] avaient suivies en réalisant la synthèse de complexes du fer et de phénanthrolines substituées.



Corrélation $E_{1/2}$ (V, par rapport à ECS) – pK_a (coordinat)
(la numérotation des produits est indiquée dans le tableau).

Corrélation $E_{1/2}$-pK_a. — Les valeurs des constantes d'acidité de pyridines substituées disponibles dans la littérature sont pour la plupart des grandeurs thermodynamiques. Nous ne disposions pas des pK_a apparents à force ionique 0,5 correspondants aux conditions opératoires de la voltampérométrie, si bien que nous avons dû déterminer les valeurs qui nous faisaient défaut au moyen de titrages pHmétriques à force ionique voisine de 0,5 M.

Les valeurs des potentiels de demi-vague d'oxydation reportées dans le tableau se distribuent linéairement en fonction du pK_a des pyridines engagées, comme le montre la figure. La pente de la droite moyenne est d'environ 25 mV par unité pK, ce qui est un ordre de grandeur raisonnable pour des corrélations du type Hammett.

La bonne corrélation entre les valeurs de $E_{1/2}$ des $Fe(CN)_5L^{3-}$ étudiés et les pK_a des coordinats L confère à cette propriété un caractère général dans la série des pyridines 4-substituées. C'est ainsi que la valeur de $E_{1/2}$ du complexe de l'isonicotinamide nous paraît préférable à la valeur du potentiel d'oxydation donnée par Toma [3].

Il a été également possible de donner, sur la base de cette corrélation, une estimation de la constante d'acidité de la dicyano-2.4 pyridine, qui est une base beaucoup trop faible pour pouvoir être dosée dans l'eau (pK : −1,25). De la même façon, nous nous efforçons d'éprouver l'aspect prévisionnel de cette loi en examinant le comportement électrochimique des ferrates dans lesquels le coordinat organique est une nitropyridine. La synthèse de ces composés est actuellement en cours.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

([1]) H. E. TOMA et J. M. MALIN, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 1039.
([2]) J. L. BRISSET et R. GABORIAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1976, p. 1715.
([3]) H. E. TOMA et C. CREUTZ, *Inorg. Chem.*, 16, 1977, p. 545.
([4]) W. W. BRANDT et G. F. SMITH, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 1313; G. F. SMITH et W. H. MCCURDY, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 371.

Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure de l'impédance d'une électrode à hydrogène. Relation avec sa structure et son débit.* Note (*) de **Jean-Pierre Candy, Pierre Fouilloux, Claude Gabrielli, Michel Keddam** et **Hisasi Takenouti**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le diagramme d'impédance d'une électrode à hydrogène en nickel de Raney comporte dans le domaine de fréquence 10 KHz-0,001 Hz deux arcs capacitifs bien distincts. L'un en hautes fréquences traduit l'influence de la distribution du potentiel électrique dans la structure poreuse, l'autre en basses fréquences correspond au transport de matière couplé aux réactions entre la surface catalytique et l'hydrogène, et éventuellement l'électrolyte.

The complex impedance diagram of a hydrogen electrode made of Raney-nickel, shows clearly two capacitive arcs over the frequency range 10 KHz-0.001 Hz. *The high frequency arc arises from the distribution of electric potential within the porous medium, the low frequency one, of faradaic nature, corresponds to mass transport and reactions occuring between the catalytic surface and hydrogen and/or electrolyte.*

Les performances d'une électrode à hydrogène de pile à combustible sont étroitement liées à la fois à la qualité du catalyseur utilisé et à la facilité d'accès du combustible jusqu'à la surface où se produit la réaction électrochimique. Le tracé des courbes courant-tension donne des indications sur le comportement global de l'électrode mais il n'est pas possible par cette méthode de faire la part des différents processus contribuant, au sein de la structure poreuse, à la polarisation observée. Pour une électrode plane, on sait que la connaissance de l'impédance dans une très large gamme de fréquence, en chaque point de polarisation continue, est en mesure de fournir des informations sur le mécanisme des réactions et sur les rôles respectifs du transport de matière et de la cinétique hétérogène ([1]). Cependant, dans le cas d'une électrode de structure dispersée, de type poreux ou spongieux, l'interprétation des mesures d'impédance est *a priori* susceptible d'être fortement compliquée par la distribution du potentiel électrique et des concentrations. Une formulation mathématique de l'influence de cette distribution sur l'impédance a été proposée à plusieurs reprises [([2]), ([3]), ([4])] mais, à notre connaissance, les seules mesures d'impédance dans un large spectre de fréquences portant sur une électrode à hydrogène n'ont été effectuées, pour des raisons techniques, qu'au potentiel d'équilibre (débit électrique nul). Elles ne peuvent donc apporter d'information sur les propriétés de l'électrode dans des conditions réelles de fonctionnement. Dans cette Note, nous présentons des mesures d'impédance effectuées sur des électrodes en nickel et en platine de Raney sous diverses intensités de courant anodique.

Le nickel de Raney est déposé sur une grille en acier inoxydable. Il a été préparé à partir d'alliages Ni-Al par attaque à la soude suivant un processus qui élimine totalement l'alumine ([5]). Chaque grain de catalyseur se présente sous forme d'une éponge rassemblant des cristallites dont le diamètre est de l'ordre de 50 Å et percée de pores dont le diamètre moyen est de 70 Å. Ces éponges atteignent une taille d'une dizaine de microns.

La cellule en « Plexiglass » est remplie d'une solution de soude à 30 %, on utilise une électrode de référence Hg/HgO. Le montage de mesure de l'impédance ([6]) met en jeu un potentiostat électronique à large bande couplé à un analyseur de fonction de transfert numérique (Schlumberger, Solartron 1172) couvrant un domaine de fréquences compris entre 10^4 Hz et 10^{-4} Hz.

La figure 1 donne les résultats obtenus avec le nickel de Raney. On observe sur le diagramme d'impédance complexe deux arcs capacitifs, autour de 1 000 et de 0,01 Hz environ. On remarque que l'arc haute fréquence ne subit aucune déformation quand le courant

débité passe de 0 à 1 puis à 5 mA. Si le diamètre de cet arc haute fréquence représentait la résistance de transfert de charge, on obtiendrait à l'aide du diagramme « A » mesuré au potentiel d'équilibre un courant d'échange de l'ordre de 50 mA pour un transfert mono-électronique (7). Ceci expliquerait bien qu'en imposant un courant anodique de 5 mA, le système reste au voisinage de l'équilibre et que la valeur de la résistance de transfert n'en

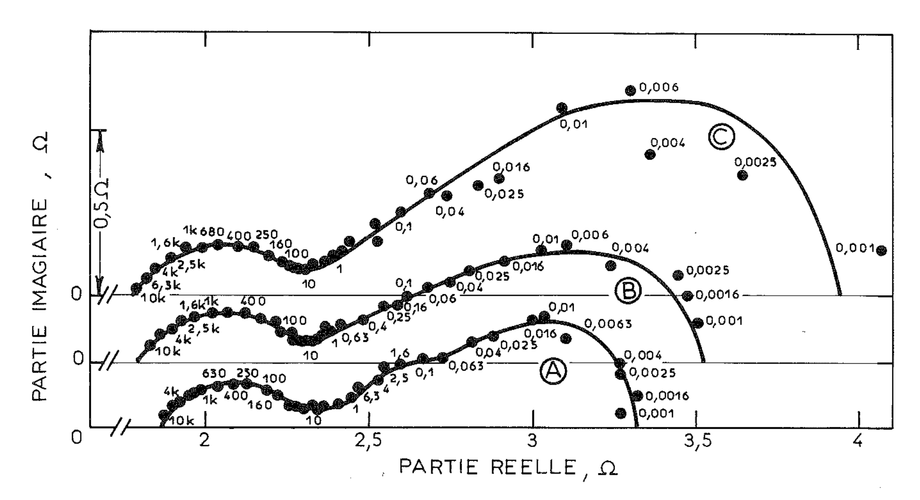


Fig. 1. — Diagrammes d'impédance d'une électrode à hydrogène; nickel-Raney; surface géométrique, 1 cm²; pression du gaz, 1 at.; température ambiante; sous un débit électrique de (A) 0 mA; (B) 1 mA et (C) 5 mA.

soit pas sensiblement modifiée. Par contre, la valeur de la capacité, en parallèle sur cette résistance, environ 300 µF, peut difficilement être attribuée à la double couche électrochimique vu la surface réelle du catalyseur correspondant à 1 cm² d'électrode (5 m² environ).

Une approche théorique récente (3) permet de proposer une interprétation plus satisfaisante de l'arc haute fréquence, elle revient à attribuer cet arc à la distribution du potentiel due à l'existence d'une conductibilité finie de l'électrolyte à l'intérieur des pores, l'interface métal-électrolyte étant supposé présenter un comportement purement capacitif à l'exclusion de tout transfert de charge. A l'appui de cette interprétation, signalons qu'on retrouve un arc capacitif analogue avec une électrode en platine de Raney préparée par la même technique (*fig.* 2). En particulier, après balayage de l'hydrogène par un flux d'argon U pendant plusieurs heures, l'arc haute fréquence persiste (diagramme B) alors que tout transfert de charge de rapidité appréciable donnant une résistance de transfert finie, peut être écarté. Le diagramme dans ce dernier cas est très voisin de celui prévu par la théorie (3) pour des pores assez fortement occlus. La capacité calculée, comme il se doit alors, sur la branche très basse fréquence, 0,3 F pour une superficie réelle de l'ordre de 1 m² de platine (30 µF cm⁻²) est dans le domaine des valeurs habituellement admises pour la double couche. Une exploitation quantitative du diagramme est possible à l'aide de (3), elle permet d'évaluer le rayon moyen et la longueur des pores si le volume total des pores et la conductibilité de l'électrolyte sont connus; la capacité de la double couche et le profil d'un pore étant déduits du diagramme d'impédance. Dans le cas du platine de Raney, on obtient approximativement un diamètre de pore de 600 Å, une longueur de pore de 300 µm et une densité de pores de 7.10^8 pour

une surface géométrique de 1 cm², valeurs tout à fait acceptables eu égard aux dimensions microscopique et macroscopique du catalyseur.

Un test analogue avec le nickel de Raney n'a pas été concluant, l'ensemble du diagramme restant inchangé, que l'électrode soit alimentée en hydrogène ou en argon sous régime potentiostatique à — 0,9 V. Ce résultat *a priori* surprenant, tendrait à établir la réactivité électrochimique du nickel de Raney dans cet électrolyte.

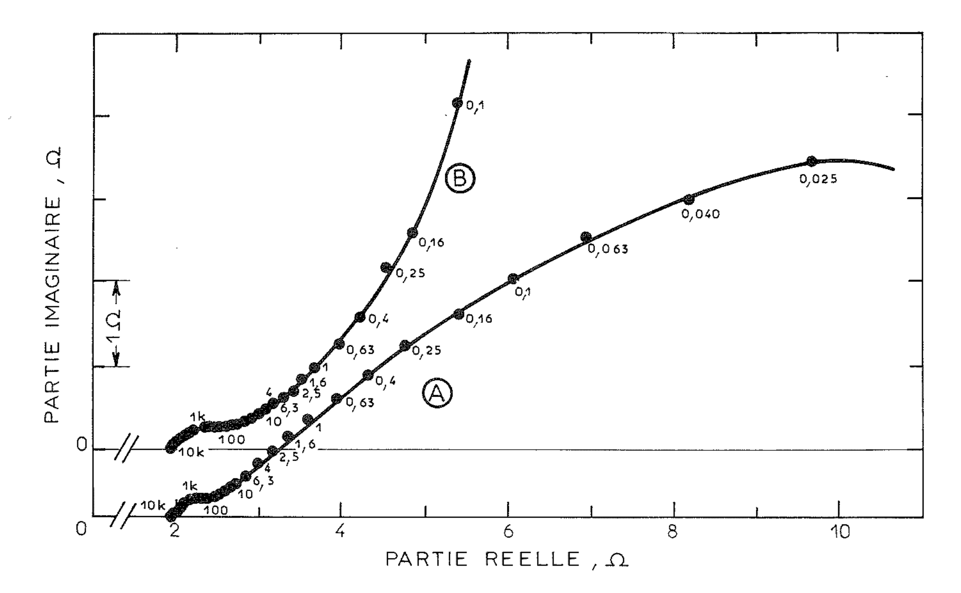


Fig. 2. — Diagrammes d'impédance d'une électrode à hydrogène; platine-Raney; surface géométrique, 1 cm²; température ambiante; sans débit de courant électrique. (A) alimentée à l'hydrogène, (B) alimentée à l'argon.

Signalons enfin que l'on vérifie que l'arc capacitif observé en basse fréquence présente dans tous les cas l'allure caractéristique d'une impédance de diffusion dans une couche limite d'épaisseur finie ([8]). La résistance de diffusion croît avec la densité du courant, confirmant l'importance croissante de la surtension de concentration dans la polarisation de l'électrode.

La mesure de l'impédance d'une électrode à hydrogène est donc bien capable d'apporter des renseignements à la fois sur la géométrie du catalyseur et sur les phénomènes liés à la réaction et au transport des réactifs. Elle est en particulier susceptible d'indiquer si éventuellement le catalyseur réagit avec l'électrolyte.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

([1]) I. Epelboin, M. Keddam et J. C. Lestrade, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 56, 1973, p. 264.

([2]) R. de Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, VI, Delahay, John Wiley and Sons, New York 1967.

([3]) H. Keiser, K. D. Beccu et M. A. Gutjahr, *Electrochim. Acta*, 21, 1976, p. 539.

([4]) H. Mund, *Siemens Forschung und Entwicklung Berichte*, 4, 1975, p. 68.

([5]) P. FOUILLOUX, G. A. MARTIN, A. J. RENOUPREZ, B. MOROWECK, B. IMELIK et M. PRETTRE, *J. Catalysis*, 25, 1972, p. 212.
([6]) C. GABRIELLI et M. KEDDAM, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 355.
([7]) K. J. VETTER, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, 1967, p. 347.
([8]) C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, M. KEDDAM et J. C. LESTRADE, *J. Electroanal. Chem.*, 28, 1970, p. 57.

J.-P. C. et P. F. :
Institut de Recherches
sur la Catalyse du C.N.R.S.,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex ;*
C. G., M. K. et H. T. :
Groupe de Recherche n° 4
du C.N.R.S.,
« *Physique des Liquides*
et Électrochimie »,
associé à l'Université
Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'impédance électrochimique au cours de l'électrocristallisation du nickel à faible densité de courant.* Note (*) de **Joëlle Bressan, Mekki Ksouri** et **Robert Wiart,** présentée par M. Gaston Charlot.

En très basse fréquence, les mesures d'impédance effectuées lors de l'électrocristallisation du nickel mettent en évidence, aux faibles densités de courant, deux processus de relaxation qui semblent liés à l'existence des deux espèces adsorbées $(NiOH)_{ads}$ et H_{ads}.

At low current densities, impedance measurements performed in a low frequency range reveal two relaxation processes which appear related to the existence of the two adsorbed species $(NiOH)_{ads}$ *and* H_{ads}.

Jusqu'à présent les mesures d'impédance effectuées au cours de l'électrocristallisation du nickel n'ont révélé, outre la capacité de double couche en parallèle sur la résistance de transfert, qu'un seule processus de relaxation en basse fréquence qui s'interprète par l'existence d'un intermédiaire d'adsorption du type $(NiOH)_{ads}$ ([1]). Or, à faible densité de

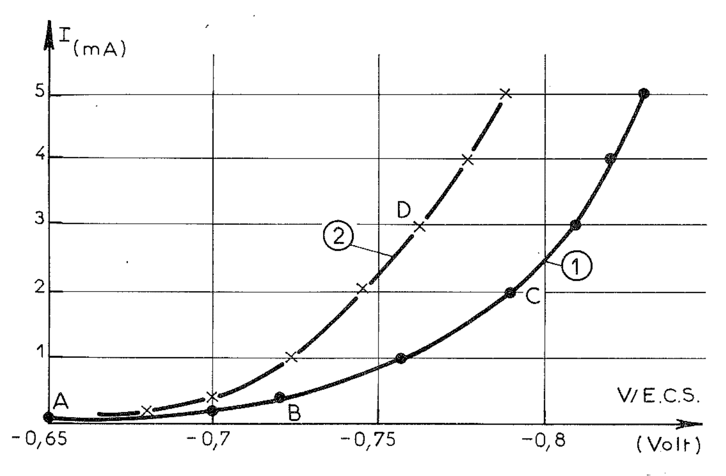


Fig. 1. — Courbes courant-tension obtenues avec un électrolyte de type Watts (température : 50°C; atmosphère d'argon, qualité « ultra pur ») et une électrode (de surface 0,2 cm²) tournant à 2 000 tr/mn. Courbe 1 : pH = 4,5; courbe 2 : pH = 0,5. A : I = 0,1 mA, V = −0,650 V/E.C.S.; B : I = 0,4 mA, V = −0,720 V/E.C.S.; C : I = 2 mA, V = −0,790 V/E.C.S.; D : I = 3 mA, V = −0,762 V/E.C.S.

courant et à faible pH, l'électrocristallisation du nickel a lieu simultanément avec le dégagement d'hydrogène, ce qui se traduit par une diminution du rendement faradique de l'électrocristallisation [(2), (3)]. Dans de telles conditions, où l'hydrogène adsorbé H_{ads} jouerait le rôle d'intermédiaire capable de réduire chimiquement les cations métalliques adsorbés [(4), (5)], l'impédance devrait révéler la présence de H_{ads} et de $(NiOH)_{ads}$ à l'interface métal-électrolyte.

Le but de cette Note est de montrer que des mesures d'impédance effectuées à faible densité de courant révèlent effectivement l'existence de deux processus de relaxation en basse fréquence.

Nous utilisons une solution électrolytique usuelle de type Watts, de composition $NiSO_4$, $7\,H_2O$ 300 g/l, $NiCl_2$, $6\,H_2O$ 35 g/l, H_3BO_3 40 g/l. Les produits sont d'origine « Prolabo »,

purs pour analyse. La contre-électrode est constituée d'une plaque de nickel « Johnson-Matthey », contenant moins de $30 . 10^{-6}$ d'impuretés, et de grande surface par rapport à celle de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel en solution saturée de KCl (E.C.S.).

L'électrode de travail est un disque constitué par la section droite d'un cylindre de laiton; sa surface est 0,2 cm^2. Cette électrode tourne suffisamment vite pour que le tracé de la courbe

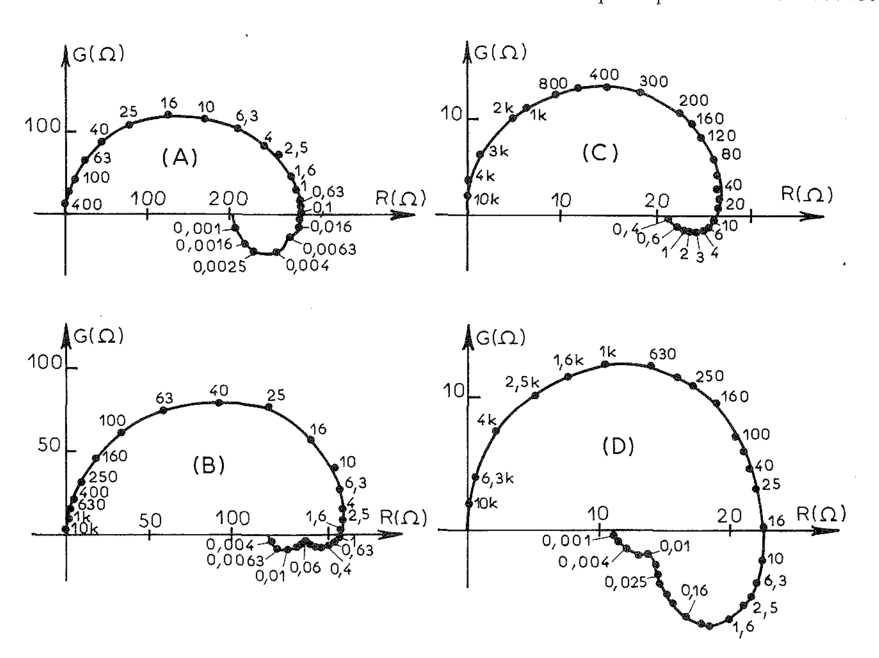


Fig. 2. — Diagrammes d'impédances [(A), (B), (C) et (D)] dans le plan complexe (R, j G) obtenus respectivement aux points A, B, C et D de la figure 1. Les fréquences sont indiquées en hertz et l'axe imaginaire est orienté dans le sens capacitif.

courant-tension ne dépende pas de sa vitesse de rotation, l'influence du transport de matière par diffusion convective étant ainsi éliminée. Avant chaque dépôt, la surface de l'électrode est polie au papier émeri (grade 600).

Sur la figure 1, sont représentées les courbes courant-tension I (V) stationnaires obtenues dans des conditions galvanostatiques, pour deux valeurs du pH de l'électrolyte : 4,5 (courbe 1) et 0,5 (courbe 2). La tension V est corrigée du terme de chute ohmique R_e I (la résistance R_e de l'électrolyte est indépendante du pH et du courant et vaut $9,5 \pm 0,5$ Ω).

En superposant au courant continu un courant sinusoïdal de faible amplitude, nous avons déterminé l'impédance complexe de l'électrode $Z = R - jG$. Celle-ci est mesurée jusqu'à 10^{-3} Hz à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert ([6]). La figure 2 montre la variation du diagramme d'impédance observée à pH 4,5 lorsque le courant I croît de 0,1 mA (*fig.* 2 A) à 2 mA (*fig.* 2 C). On constate qu'en haute fréquence l'impédance est capacitive : le diagramme est un arc de cercle dont l'intersection avec l'axe réel donne la résistance de transfert. La capacité, considérée en parallèle sur l'impédance faradique, est indépendante de la fréquence pour I = 2 mA ([1]) alors qu'aux courants plus faibles elle diminue quand la

fréquence croît : par exemple, pour I = 0,1 mA, elle vaut 150 μF/cm^2 à 16 Hz et 50 μF/cm^2 à 100 Hz.

Aux fréquences inférieures à une valeur qui dépend de I (0,1 Hz pour I = 0,1 mA; 1 Hz pour I = 0,4 mA), non seulement l'impédance devient inductive (G < 0), mais on met en évidence deux processus de relaxation à condition que I soit suffisamment faible. En effet, on voit que la boucle inductive qui apparaît aux fréquences les plus basses, par exemple entre 10^{-3} et $6,3 \cdot 10^{-3}$ Hz sur la figure 2 A, perd de l'importance à mesure que I augmente, et disparaît pour I = 2 mA (*fig.* 2 C) où le diagramme ne révèle plus entre 10 et 0,4 Hz que la boucle inductive déjà connue ([1]).

La nouvelle boucle inductive observée aux fréquences les plus basses est probablement liée à l'adsorption d'hydrogène, puisqu'elle apparaît aux faibles valeurs du courant I où le dégagement d'hydrogène est relativement important et où les dépôts polycristallins de nickel présentent une orientation préférentielle [110] qui, selon des travaux récents ([7]), résulte d'un recouvrement de l'électrode par H_{ads}. En outre, en diminuant le pH de l'électrolyte, on élargit considérablement le domaine d'existence de cette boucle vers les courants plus élevés. Ainsi, à pH = 0,5 et pour un courant I = 3 mA (*fig.* 2 D), cette boucle est encore nette entre 10^{-3} et 10^{-2} Hz; il faut atteindre I = 5 mA pour obtenir un diagramme semblable à celui de la figure 2 C.

Les deux processus de relaxation observés en basse fréquence seraient donc reliés au recouvrement de l'électrode par $(NiOH)_{ads}$ et H_{ads}, ce qui confirme les premières indications signalées dans un précédent travail ([8]).

(*) Séance du 31 octobre 1977.

([1]) I. Epelboin et R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 1577.
([2]) E. Raub et K. Müller, *Metalloberfläche*, 18, 1964, p. 161.
([3]) R. K. Dorsch, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 1969, p. 495.
([4]) J. Matulis et R. Slizys, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1177.
([5]) B. Le Gorrec et J. Guitton, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2031.
([6]) C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 355.
([7]) J. Amblard, *Thèse d'État*, Paris, 1976, n° AO 12387; J. Amblard, M. Froment et N. Spyrellis, *Surface Technology*, 5, 1977, p. 205.
([8]) M. Ksouri, *Thèse d'État*, Paris, 1977.

Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S.,
Physique des Liquides
et Électrochimie,
associé à l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur de nouveaux conducteurs ioniques du lithium à l'état vitreux.*
Note (*) de **Alain Levasseur, Bernard Cales, Jean-Maurice Reau** et **Paul Hagenmuller,** présentée par M. Fernand Gallais.

De nouveaux électrolytes solides vitreux dont l'ion mobile est le lithium ont été mis en évidence dans le système B_2O_3-Li_2O-LiCl. L'étude de leurs propriétés électriques montre que ce sont des conducteurs ioniques de hautes performances.

New vitreous electrolytes with lithium-ion carriers have been obtained in the B_2O_3-Li_2O-LiCl *system. The study of their electrical properties shows that they have high performances.*

Le stockage électrochimique de l'énergie dans des piles et accumulateurs à électrolytes solides est une solution originale pour résoudre ponctuellement le problème du stockage de l'énergie. Son développement est conditionné cependant par l'obtention d'électrolytes solides comportant une mobilité ionique élevée à basse température et aisés à mettre en

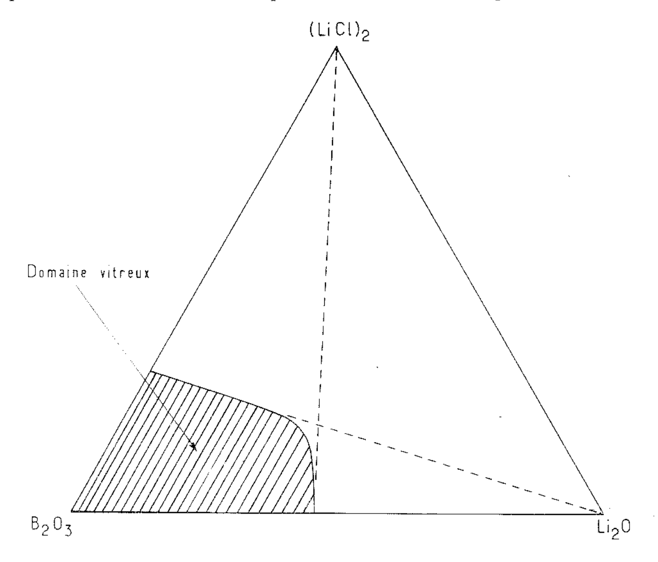


Fig. 1. — Domaine vitreux au sein du système B_2O_3-Li_2O-LiCl.

œuvre. Des considérations énergétiques et massiques ont orienté nos recherches vers le lithium, élément léger et susceptible de donner des tensions plus élevées que les autres alcalins. Des études antérieures avaient permis d'isoler dans les systèmes B_2O_3-Li_2O-LiX (X = Cl, Br) des solutions solides de structure boracite et de formule $Li_{4+x}B_7O_{12+x/2}X$ (X = Cl, Br) ($0 \leq x \leq 1$) dont la composition limite $Li_4B_7O_{12}X$ correspondait à d'excellentes performances : $Li_4B_7O_{12}Cl$ et $Li_4B_7O_{12}Br$ ont une conductivité aussi élevée que celle de l'alumine β dans son domaine d'utilisation [(1) à (3)]. L'utilisation de couches minces de matériaux cristallisés dans les générateurs électrochimiques implique cependant une technologie délicate de mise en forme. Celle-ci peut être considérablement simplifiée par l'emploi de verres. Ceux-ci possèdent par surcroît l'avantage de ne pas comporter de joints de grains susceptibles de jouer le rôle de barrières. Il est bien connu que les borates comme les silicates alcalins peuvent être obtenus aisément à l'état vitreux. Il nous a donc semblé

intéressant de centrer notre effort sur la préparation de verres conducteurs du lithium au sein du système B_2O_3-Li_2O-LiCl.

L'élaboration de tels verres a été réalisée par synthèse directe à 900°C à partir de mélanges en proportions convenables du chlorure LiCl et des oxydes B_2O_3 et Li_2O (qui peut être remplacé par LiOH ou Li_2CO_3). La fusion obtenue à cette température est maintenue

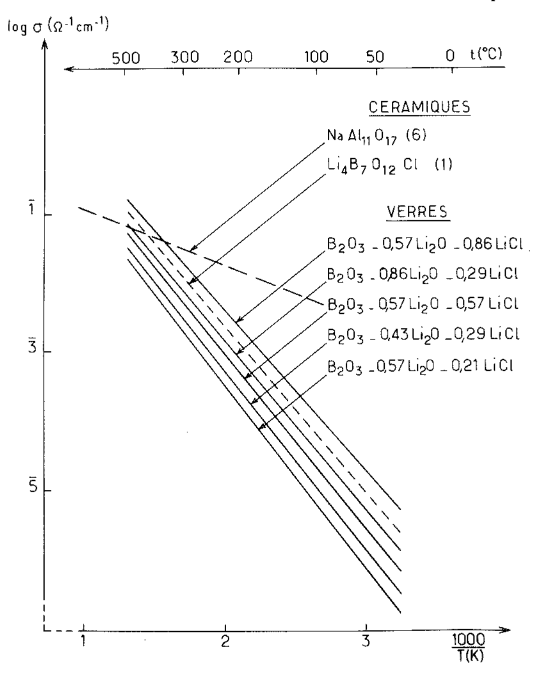


Fig. 2. — Variation du logarithme de la conductivité ionique avec l'inverse de la température absolue. Les mesures sont comparées à celles effectuées sur des céramiques d'alumine β ([6]) et de boracite $Li_4B_7O_{12}Cl$ ([1]).

quelques instants, puis le matériau est trempé. Un recuit est effectué à 50°C environ en dessous de la température de recristallisation du verre. Ce dernier traitement thermique est destiné à éliminer les tensions internes.

La composition de chaque échantillon a été déterminée par dosage du lithium, du bore et du chlore. Un vaste domaine vitreux a ainsi été mis en évidence. Il correspond sensiblement aux compositions B_2O_3-x Li_2O-y LiCl avec $0 \leqq x \leqq 0{,}85$ et $0 \leqq y \leqq 0{,}85$ (*fig.* 1).

Études des propriétés électriques. — L'étude des propriétés électriques des matériaux vitreux a été effectuée en courant alternatif entre 20 Hz et 1 MHz par la méthode des impédances complexes. Les échantillons utilisés sont de forme cubique, des électrodes d'or ont été déposées par évaporation sous vide. Les mesures ont été effectuées entre 20 et 400°C, elles témoignent d'une conductivité élevée.

Une détermination du nombre de transport par la méthode des électrodes bloquantes ([4]), montre que ces matériaux n'ont, comme on pouvait le prévoir, aucune conductivité électronique.

La figure 2 donne la variation du logarithme de la conductivité σ en fonction de l'inverse de la température absolue pour des verres de diverses compositions. Dans le domaine de

température envisagé σ est de la forme A $e^{-\Delta E/kT}$, ΔE étant l'énergie d'activation liée au mécanisme de conduction. A température donnée la conductivité est d'autant plus élevée que les concentrations en oxyde Li_2O et surtout en halogénure LiCl sont plus grandes. La diminution d'énergie d'activation est surtout sensible pour les faibles teneurs en Li_2O et LiCl (tableau).

TABLEAU

Compositions des verres B_2O_3-x Li_2O-y LiCl			σ 200°C ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	σ 300°C ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	ΔE (eV)
	x	y			
1 B_2O_3	0,57	0	$2 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,72
»	»	0,21	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	0,52
»	»	0,57	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$	0,48
»	»	0,86	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	0,46
1 B_2O_3	0,29	0,29	$5,88 \cdot 10^{-5}$	$6,92 \cdot 10^{-4}$	0,58
»	0,43	»	$3,39 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$	0,50
»	0,57	»	$5,13 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	0,47
»	0,86	»	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,61 \cdot 10^{-3}$	0,47

La facilité d'élaboration et de mise en forme de ces matériaux et leurs bonnes performances électriques permettent d'envisager leur utilisation comme électrolyte solide dans des accumulateurs électrochimiques ([5]).

L'étude de l'influence respective des concentrations en oxyde Li_2O et en halogénure de lithium sur la conduction sera précisée et discutée dans un prochain article, ainsi que les mécanismes de conduction ([7]).

(*) Séance du 24 octobre 1977.

([1]) J. M. REAU, G. MAGNIEZ, A. LEVASSEUR, B. CALES, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1087.

([2]) B. CALES, A. LEVASSEUR, C. FOUASSIER, J. M. REAU et P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.* (à paraître).

([3]) J. M. REAU, A. LEVASSEUR, G. MAGNIEZ, B. CALES et P. HAGENMULLER, Brevet D.R.M.E., État Français, n° 76 11 110.

([4]) C. WAGNER, *International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics* (*Proceed., 7th meeting*, 1955, Butterworths, London, 1956).

([5]) J. M. REAU, A. LEVASSEUR, C. FOUASSIER, B. CALES et P. HAGENMULLER, Brevet D.R.M.E., État Français, n° 77 11 376.

([6]) Rh. RADZILOWSKI, Y. F. YAO et J. T. KUMMER, *J. Appl. Phys.*, 40, 1969, p. 4716.

([7]) Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la D.R.M.E.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale du tétra fluoborate de tétraméthyltétrathiofulvalène* $(TMTTF)_2BF_4$. Note (*) de

Jean-Louis Galigne, Bernard Liautard, Serge Peytavin, Gérard Brun, Jean-Marc Fabre, Éliane Toreilles et **Louis Giral,** présentée par M. Fernand Gallais.

La structure du conducteur organique $(TMTTF)_2BF_4$ est sommairement présentée. Avec 563 réflexions utiles le coefficient de reliabilité obtenu est R=0,05. Comme pour le bromure les cations forment un empilement en colonne, les molécules étant décalées l'une par rapport à l'autre. Les anions BF_4^- occupent statistiquement un centre de symétrie de la maille.

The structure of the organic conductor $(TMTTF)_2BF_4$ *is briefly reported. It has been solved with a final* R *of* 0,05, *for* 563 *measured reflexions. As for the bromide the* TMTTF *units are nearly perpendicular to the* **a** *axis, the molecular overlap being of the "ring double bond" type. The anions* BF_4^- *are statistically situated on a center of symmetry of the cell.*

Rappelons que les composés organiques conducteurs $(TMTTF)_2X$ (avec X=Br, BF_4, ClO_4, NO_3, PF_6, SCN) présentent la même symétrie et des paramètres cristallins très voisins [1]. Dans cette série, la structure du bromure, seul composé ayant un anion monoatomique, a d'abord été résolue [2].

Il nous a paru intéressant, à titre de comparaison et pour mesurer l'évolution des paramètres structuraux, de connaître les résultats concernant un composé à plus gros anion. Nous avons choisi d'étudier dans ce but le fluoborate $(TMTTF)_2BF_4$. D'une façon générale les cristaux sont maclés et de moins bonne qualité et le seul que nous ayons trouvé convenable était de très petites dimensions.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — La préparation de $(TMTTF)_2BF_4$ a été décrite précédemment [1]. Les caractéristiques cristallines sont consignées dans le tableau I.

TABLEAU I

a=7,112(3) Å;	b=7,468(3) Å;	c=12,946(3) Å;
α=85,56(2)°;	β=94,05(2)°;	γ=108,8(2)°;
V=648,57(38);	Z=1.	

Masse volumique à 20° d_{exp} = 1,55 g/cm³; d_{calc} = 1,556 g/cm³.

Groupe d'espace $P\bar{1}$.

Coefficient d'absorption linéaire : μ=7,04 cm^{-1} pour MoK_α.

Dimensions du cristal : 0,95 × 0,08 × 0,04 mm³.

Direction d'allongement : axe a.

Les intensités sont mesurées sur un diffractomètre CAD 4 « Enraf Nonius » avec la longueur d'onde monochromatisée MoK_α; méthode de balayage $\theta/2\theta$. Parmi les 3 025 réflexions mesurées pour $\theta<65°$, 563 seulement correspondant à σ^2 **(I)**|**I** <0,6 [σ^2 (I) = variance de l'intensité] ont été utilisées au cours des affinements. Il n'a pas été effectué de correction d'absorption.

DÉTERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE. — Ce composé dont la structure est voisine de celle de $(TMTTF)_2Br$ [2] possède un anion non centrosymétrique. De ce fait il faut envisager le groupe d'espace P 1. Dans un premier calcul les deux molécules de TMTTF ont

été mises dans les positions obtenues pour le composé bromé. Le coefficient de reliabilité obtenu est de R = 0,16.

Une série différence de Fourier fait apparaître alors huit pics situés sensiblement aux sommets de deux tétraèdres se déduisant l'un de l'autre par un centre de symétrie. Les atomes de fluor sont placés avec une multiplicité 0,5 dans le groupe $P\bar{1}$. Un affinement des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope sauf pour les atomes de fluor dont l'agitation thermique est considérée anisotrope conduit à un facteur d'accord final de R = 0,052.

Les coordonnées des atomes sont rassemblées dans le tableau II. Les distances et angles interatomiques sont avec la numérotation des atomes reportés sur la figure.

Les écarts types relatifs aux positions atomiques sont compris entre 0,006 et 0,008 Å pour les atomes de soufre et entre 0,020 et 0,035 Å pour les atomes de carbone. La précision sur les atomes de fluor varie entre 0,03 et 0,1 Å. Les longueurs de liaison sont connues avec des écarts types allant de 0,035 à 0,045 dans le molécule de TMTTF et de 0,04 à 0,14 pour les liaisons bore-fluor.

Molécules de TMTTF. — Les molécules ne sont sur aucun élément de symétrie. On voit que les angles et longueurs de liaison sont tous différents. Les plans moyens correspondant à chaque cycle forment un angle dièdre de 1,18° [1,57° pour le bromure [2]].

Les distances entre plans moyens des molécules successives d'une même chaîne semblent légèrement différentes et valent respectivement 3,50 et 3,58 Å. Cependant certains atomes s'écartant du plan moyen de la molécule de TMTTF de distances atteignant 0,05 Å. Il serait illusoire de conclure impérativement à la formation de diades.

L'empilement des molécules de TMTTF s'effectue sensiblement perpendiculairement à l'axe OX. Les molécules sont parallèles et décalées dans le sens longitudinal d'une distance correspondant à peu près à la liaison centrale C (3) — C (13), ce décalage est semblable à celui rencontré dans tous les empilements de molécules de type TMTTF [[3], [4], [5]] et conduit à un recouvrement « cycle-double liaison ».

Anion BF_4^-. — La géométrie de ces anions n'a pu être obtenu avec précision. Il est cependant certain que chaque anion tétraédrique occupe statistiquement 2 positions symétriques par rapport au centre de symétrie où se trouve le bore. La valeur moyenne de la distance B-F est 1,37 Å, la valeur moyenne de l'angle FBF est 108,6°. Les contacts anion-TMTTF se font par l'intermédiaire des groupements CH_3. Les distances F-C(H_3) sont comprises entre 3,12 et 3,72 Å.

TABLEAU II

$(TMTTF)_2BF_4$. *Paramètres de position*

Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont indiqués entre parenthèses.
La numérotation des atomes correspond à celle de la figure 1.

Atomes	$10^4 x/a$	$10^4 y/b$	$10^4 z/c$
S_1	3644(12)	3193(9)	1151(6)
S_2	2358(11)	-603(9)	2138(5)
C_3	2779(31)	763(28)	959(15)
C_4	3652(34)	2989(31)	2519(14)
C_5	3104(35)	1263(32)	2956(15)
C_6	4324(41)	4837(31)	3041(17)
C_7	2915(45)	669(36)	4133(20)
S_{11}	2861(12)	1424(9)	-1109(5)
S_{12}	1681(12)	-2373(9)	-118(6)
C_{13}	2463(33)	39(30)	21(15)
C_{14}	2222(32)	-499(32)	-1915(15)
C_{15}	1688(35)	-2220(34)	-1460(16)
C_{16}	2245(41)	+ 92(32)	-3083(18)
C_{17}	904(53)	-4117(38)	-1982(23)
B_{20}	0	5000	5000
F_{21}	1972(65)	6179(65)	5339(29)
F_{22}	457(50)	3717(44)	4515(22)
F_{23}	-1345(177)	5656(141)	4588(77)
F_{24}	-506(76)	3865(60)	5953(34)

CONCLUSIONS. — On voit que la structure est très peu différente de celle du bromure. La seule observation des paramètres de maille permettait de remarquer l'encombrement plus important de l'anion.

L'anion de symétrie non centrée occupe statistiquement deux positions, de sorte que la symétrie du site n'apparaît pas inférieure.

Cependant une étude plus complète sur un cristal de meilleure qualité paraît nécessaire.

(*) Séance du 3 octobre 1977.

([1]) G. BRUN, S. PEYTAVIN, B. LIAUTARD, M. MAURIN, E. TOREILLES, J. M. FABRE et L. GIRAL, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 211.

([2]) J. L. GALIGNE, B. LIAUTARD, S. PEYTAVIN, G. BRUN, J. M. FABRE, E. TOREILLES et L. GIRAL, *Acta Cryst.* (à paraître).

([3]) K. BEECHGAARD, T. J. KISTENMASHER, A. N. BLOCK et D. O. COWAN, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 417-422.

([4]) T. J. KISTENMASHER, T. E. PHILIPPS, D. O. COWAN, J. P. FERRARIS, A. N. BLOCK et T. O. POELEV, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, *p.* 539-547.

([5]) T. E. PHILIPPS, T. J. KISTENMASHER, A. N. BLOCK, J. P. FERRARIS et D. O. COWAN, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 422-428.

J.-L. G.;
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
G.D.P.C.,
L.A. 233,
U.S.T.L.,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex;*

B. L., S. P. et G. B.;
Laboratoire de Chimie minérale C,
E.R.A. 314,
U.S.T.L.,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex;*

J.-M. F., E. T. et L. G.;
Laboratoire de Chimie structurale organique,
U.S.T.L.,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption du chlorure de choline à l'interface mercure-solution.*

Note (*) de **Mireille Privat** et **Mohamed Lamine Kaba,** présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude de l'adsorption du chlorure de choline confirme que le remplacement d'un hydrogène par un groupement — OH, fait régresser l'adsorbabilité du cation. Bien que ne montrant pas d'adsorption spécifique, ce cation ne semble pas obéir à la loi de Gouy-Chapman. De plus l'adsorption de l'anion Cl^- est fortement influencée par le cation Ch^+, car il présente une adsorption en couche compacte uniquement. Ce résultat remet en cause le schéma habituel de la double couche.

The study of the adsorption of choline chloride has shown that the replacement of a hydrogen atom by an —OH group in an organic cation reduces its adsorbability. Although this substance is not specifically adsorbed, it does not obey the Gouy-Chapman law. The adsorption of the Cl^- anion is strongly influenced by the cation, for the anions are all located in a compact layer. This result throws some doubt on the validity of the usually accepted double layer structure.

L'étude du chlorure de choline $HOC_2H_4-\overset{+}{N}-(CH_3)_3\ Cl^-$ soit Ch^+Cl^-, a été entreprise pour déterminer l'influence de l'introduction d'un groupement —OH sur la chaîne longue d'un ion ammonium dissymétrique, par comparaison avec l'ion triméthyléthylammonium (2). On sait, depuis des travaux récents (1), que cette introduction sur des ammoniums symétriques (tétraéthanolammonium), diminue l'adsorbabilité de l'ion, que la comparaison soit faite par rapport à l'ion porteur du même nombre d'atomes de carbone (tétraéthylammonium), ou à l'ion de même rayon (tétrapropylammonium), alors que le simple allongement d'une chaîne carbonée [(1) à (5)] conduit à l'augmentation de l'adsorbabilité de l'ion.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Pour déterminer les grandeurs de couche double, nous avons mesuré directement la charge du mercure en fonction du potentiel, pour plusieurs concentrations, par une méthode décrite ailleurs (3), qui nécessite en outre la mesure des potentiels de charge nulle. Celle-ci a été effectuée par la méthode de l'électrode à jet (7). Nous avons d'autre part mesuré la tension interfaciale mercure-solution γ par la méthode du temps de goutte (8). La valeur de γ au point de charge nulle fournit une constante d'intégration des charges en fonction du potentiel. Les mesures de la charge sont effectuées à 0,1 $\mu C.cm^{-2}$ près, celles de γ à 0,5 dyne-cm^{-1} près. L'écart maximal entre les valeurs de γ directement mesurées et celles calculées est de l'ordre de 1 dyne.cm^{-1} et l'écart moyen est de l'ordre de 0,5 dyne.cm^{-1}. Le produit utilisé est un produit commercial, recristallisé deux fois dans l'éthanol absolu.

L'électrode Ag-AgCl a été choisie comme référence. La simple dérivation de γ par rapport au potentiel chimique du sel, μ, à potentiel constant, donne l'excès superficiel relatif Γ_+ des cations (9), puisque ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode réversible aux anions (U_-). Γ_- se déduit de Γ_+ par l'équation d'électroneutralité. Les valeurs de coefficient d'activité ont été trouvées dans la littérature (10) pour les solutions 0,1 et 0,2 M. Pour les solutions plus diluées, nous avons utilisé la formule de Guggenheim (11).

RÉSULTATS. — *Tensions interfaciales.* — La figure 1 représente le réseau des courbes de tension interfaciale. Toutes les courbes sont pratiquement confondues dans l'intervalle de potentiel 0 à — 0,5 V environ. Pour les potentiels plus négatifs, γ est d'autant plus faible que la concentration est plus grande (à U_- constant).

Charges. — On retrouve des résultats semblables pour les courbes charge-potentiel, non représentées, qui sont très proches les unes des autres de 0 à — 0,5 V.

Excès superficiels. — Les composantes de charge, $\sigma_+ = z_+ F\Gamma_+$ et $\sigma_- = z_- F\Gamma_-$ sont représentées sur la figure 2 en fonction de la charge σ^M. Conformément aux résultats représentés sur la figure 1, l'adsorption des cations est pratiquement nulle dans la zone correspondant à $0,5 < U_- < 0$ V pour toutes les concentrations. Par suite, σ_- prend des valeurs presque indépendantes de la concentration dans cette zone et très voisines en valeur de σ^M. Dans la zone des σ^M négatives ($U_- < - 0,5$ V), les courbes représentant les variations de l'excès cationique restent en dessous de la première bissectrice; elles s'en écartent d'autant plus que la solution est plus concentrée.

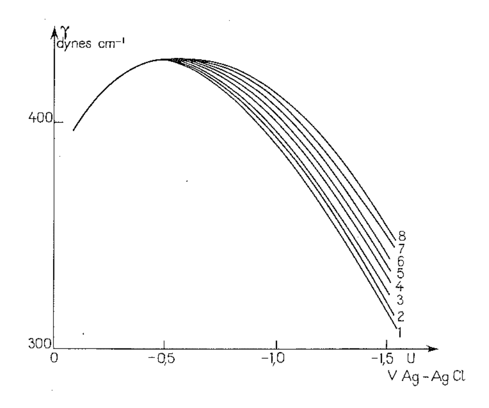


Fig. 1. — Tensions interfaciales en fonction du potentiel, à plusieurs concentrations de chlorure de choline : 1, 2.10^{-1} M; 2, 10^{-1} M; 3, 5.10^{-2} M; 4, 2.10^{-2} M; 5, 10^{-2} M; 6, 5.10^{-3} M; 7, 2.10^{-3} M; 8, 10^{-3} M.

DISCUSSION. — *Partie cathodique.* — Il a été montré, spécialement dans le cas des ions ammoniums quaternaires ([13]), que l'adsorbabilité augmente avec le nombre d'atomes de carbone d'une chaîne aliphatique fixée sur l'ion. Cette influence est attribuée au renforcement du caractère hydrophobe du cation [([12]), ([1]), ([13])], et plus généralement aux interactions ion-solvant [([12]), ([14])]. La formation d'agrégats superficiels ([14]) a été aussi envisagée. Le cation Ch^+ contient le même nombre d'atomes de carbone que le cation Me_3EtN^+ ([13]), et a le même encombrement que le cation Me_3PrN^+. Les résultats obtenus montrent que l'introduction d'un groupement —OH sur la chaîne éthyle diminue l'adsorbabilité spécifique et même la supprime complètement rendant ainsi le comportement analogue à celui observé dans le cas d'un cation minéral. Cependant, les courbes obtenues, si elles ont l'allure générale de courbes correspondant à l'adsorption dans la couche diffuse, présentent des écarts notables par rapport à celles calculées à partir de la théorie de Gouy et Chapman, surtout pour les fortes charges et les solutions concentrées.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette divergence :

1° la loi de Poisson-Boltzmann ne serait plus valable à cause de la dissymétrie et du fort moment dipolaire et donc de l'hydrophilicité de l'ion Ch^+ ; on ne peut assimiler l'ion à une charge ponctuelle dans un continuum représentant le solvant caractérisé simplement par sa constante diélectrique;

2° la forte hydratation probable de l'ion Ch^+ accentuerait la différence de taille entre Ch^+ et Cl^-, ce qui obligerait à considérer deux plans de moindre approche différents pour ces deux ions dans la couche diffuse;

3° plus généralement, le modèle de Stern basé sur la séparation de la double couche en une couche interne et une couche diffuse peut être contesté comme l'ont montré récemment Cooper et Harrison ([15]). L'hydrophilicité de Ch^+ conjuguée à sa taille rendrait la distorsion par rapport à ce modèle plus considérable que dans le cas des cations minéraux.

Partie anodique. — Les caractéristiques des courbes d'excès superficiels pour les charges positives sont tout à fait particulières : adsorption nulle pour le cation, adsorption indépendante de la concentration pour les anions, dont la charge reste à peu près égale à la charge de l'électrode, au signe près.

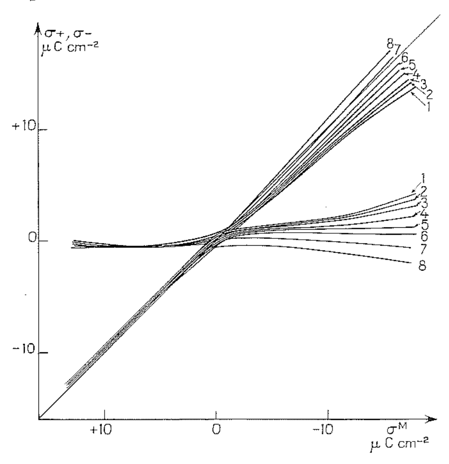


Fig. 2. — Excès superficiels relatifs en fonction de la charge de l'électrode, à plusieurs concentrations de chlorure de choline : 1, 2.10^{-1} M; 2, 10^{-1} M; 3, 5.10^{-2}; 4, 2.10^{-2} M; 5, 10^{-2} M; 6, 5.10^{-3} M; 7, 2.10^{-3} M; 8, 10^{-3} M.

En absence d'adsorption spécifique, les excès varient comme la racine carrée de la concentration. Dans le cas d'une adsorption spécifique, on observe généralement, par exemple avec des solutions d'halogénures alcalins, une adsorption « superéquivalente », c'est-à-dire supérieure à la charge de l'électrode, qui serait localisée en partie dans la couche diffuse, en partie dans la couche interne. Dans le cas étudié ici, on n'aurait apparemment qu'une adsorption spécifique « équivalente » d'anions neutralisant exactement l'électrode et rendant ainsi impossible la constitution d'une couche diffuse. Ce comportement pourrait être en relation avec l'hydrophilicité de l'ion Ch^+, qui empêcherait la formation d'associations superficielles et par conséquent l'apparition d'une adsorption « superéquivalente ». En effet, dans le cas de cations ammoniums quaternaires de la série triméthylalkyle, où il se produit une augmentation de l'excès anionique global avec l'augmentation de l'hydrophobicité du cation ([13]), on peut attribuer cette augmentation à la formation d'associations superficielles dont l'apparition serait favorisée par le champ électrique interfacial même si elles n'existent qu'en très faible concentration en solution. Leur existence à l'interface a été effectivement mise en évidence dans le cas des solutions mixtes de KCl et de chlorure de tétrabutylammonium ([16]).

Le cas du chlorure de choline qui montrerait les conséquences de l'absence de la formation d'associations superficielles, confirmerait ainsi le rôle joué par celles-ci dans le cas général,

y compris en présence d'ions K^+. Cela remettrait en cause les traitements quantitatifs de l'adsorption spécifique des anions, basés sur l'hypothèse que les cations sont localisés uniquement dans la couche diffuse.

CONCLUSION. — Les résultats décrits indiquent un comportement interfacial tout à fait particulier du chlorure de choline qui remet en cause la validité des modèles usuels de la double couche, aussi bien en ce qui concerne la couche diffuse que l'adsorption spécifique. Des études expérimentales sur d'autres systèmes manifestant des distorsions par rapport à ces modèles sont indispensables pour étayer l'essai d'interprétation proposé ci-dessus.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

(1) O. IKEDA, Y. MATSUDA, H. YONEYAMA et H. TAMURA, *Electrochim. Acta*, 21, 1976, p. 519.
(2) J. PIRO, R. BENNES et E. BOU KARAM, *J. Electroanal. Chem.*, 57, 1974, p. 399.
(3) E. BOU KARAM, R. BENNES et J. PIRO, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 9.
(4) R. J. MEAKINS, M. G. STEVENS et R. J. HUNTER, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 112.
(5) M. A. V. DEVANATHAN et B. V. K. S. R. A. TILAK, *Chem. Rev.*, 65, 1965, p. 635.
(6) J. O'M. BOCKRIS, M. A. V. DEVANATHAN et K. MULLER, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 274, 1963, p. 55.
(7) D. C. GRAHAME, E. M. COFFIN, J. I. CUMMINGS et M. A. POTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1207.
(8) E. VERDIER, R. GRAND et P. VANEL, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 376.
(9) D. C. GRAHAME, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 441.
(10) G. E. BOYD, A. SCHWARZ et S. LINDENBAUM, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 821.
(11) E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1965, p. 337.
(12) H. MENARD et Fr. M. KIMMERLE, *Canadian J. Chem.*, 54, 1976, p. 2488.
(13) E. BOU KARAM, *Thèse d'État*, Montpellier, 1975.
(14) P. VANEL et D. SCHUHMANN, *J. Electroanal. Chem.*, 84, 1977 (sous presse).
(15) I. L. COOPER et J. A. HARRISON, *Electrochim. Acta*, 22, 1977, p. 519.
(16) M. HAMDI, *Thèse de 3e cycle*, Montpellier, 1977.

Laboratoire de Chimie physique,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermochimique de la formation de complexes moléculaires de type* 1-1. *Cas du* N-*méthylacrylamide avec l'acétone et la pyridine.* Note (*) de **Sabeeh Zaini, Marc Lindheimer, Jacques Rouvière** et **Bernard Brun,** transmise par M. Max Mousseron.

Les enthalpies de dissolution du N-méthylacrylamide en solution diluée dans des mélanges binaires tétrachlorure de carbone-acétone et -pyridine ont été mesurées à 298 K. Ces résultats permettent d'évaluer les constantes d'équilibre et les enthalpies de formation des complexes 1-1. Bien que l'auto-association du N-méthylacrylamide soit importante, la méthode utilisée présente l'avantage de ne pas faire intervenir de complexes supérieurs. Les constantes d'équilibre sont en excellent accord avec celles déterminées par spectrométrie infrarouge.

The dissolution enthalpies of dilute solutions of N-*methylacrylamide in* CCl_4-*acetone and* CCl_4-*pyridine binary mixtures were measured at* 298 K. *The results are conducive to the evaluation of equilibrium constants and formation enthalpies for complexes* 1-1. *Although* N-*methylacrylamide self-association is important, the method used is interesting because we do not have to take into account superior complexes. The equilibrium constants are in very good agreement with those determined by infrared spectroscopy.*

L'étude de la formation de complexes de type 1-1 entre un donneur de proton et un accepteur à partir de la mesure d'enthalpies de mélange a déjà fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (4)]. Lorsque le donneur est peu ou pas associé toutes les méthodes utilisées, sensiblement équivalentes, permettent de déterminer à la fois la constante d'équilibre et l'enthalpie de formation en opérant à une seule température. Cependant lorsque l'auto-association du donneur reste trop importante même en solution diluée pour pouvoir négliger la présence de complexes polymère-accepteur, il est nécessaire de s'affranchir de cette difficulté en déterminant les enthalpies molaires de dissolution du donneur à concentration nulle. La détermination des paramètres thermodynamiques se fait de la manière suivante :

soit l'équilibre $A+B \leftrightarrows C$ entre un donneur A susceptible de s'auto-associer et un accepteur B non associé. K_C est la constante de l'équilibre et ΔH_C l'enthalpie de complexation.

Si Q est l'enthalpie de mélange de n_A^0 moles de donneur dans le mélange binaire solvant « inerte »-accepteur (de fraction molaire X_B^0 en accepteur), nous définissons les grandeurs suivantes :

$\Delta H_S = Q/n_A^0$, enthalpie de dissolution par mole de donneur;

$(\Delta H_S)_l = \lim_{X_A^0 \to 0} \Delta H_S$, X_A^0 est la fraction molaire stoechiométrique du donneur;

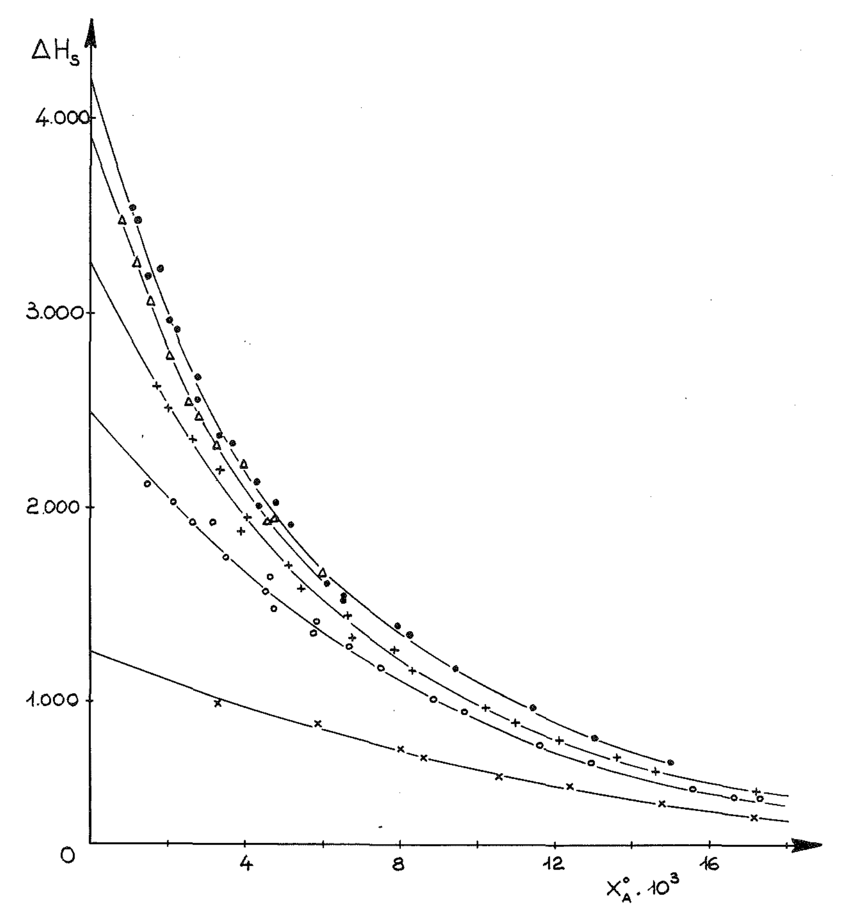
$\Delta H_S^0 = \lim_{X_B^0 \to 0} (\Delta H_S)_l$, enthalpie de dissolution par mole de donneur à dilution infinie dans le solvant pur.

Puisque en solution infiniment diluée le donneur n'existe que sous forme monomère, la différence $(\Delta H_S)_l - \Delta H_S^0$ représente l'enthalpie de formation de N_C moles de complexes 1-1 :

$$(\Delta H_S)_l - \Delta H_S^0 = N_C \, \Delta H_C,$$

avec

$$N_C = \lim_{X_A^0 \to 0} \frac{n_C}{n_A^0}.$$



X_B^0 : ● 0,014 39, + 0,027 14, △ 0,018 79, ○ 0,043 31, × 0,105 6.

Enthalpies molaires de dissolution ΔH_S du NMA dans des mélanges pyridine-CCl_4.

En fonction des fractions molaires la constante d'équilibre s'écrit : $K_C = X_C/(X_A \cdot X_B)$, où X_C, X_A et X_B sont respectivement les fractions molaires à l'équilibre en complexe, donneur et accepteur.

Lorsque X_A^0 tend vers zéro :

$$\lim_{X_A^0 \to 0} X_B = X_B^0 \qquad \text{et} \qquad K_C\, X_B^0 = \lim_{X_A^0 \to 0} \frac{X_C}{X_A}.$$

Il en résulte

$$\lim_{X_A^0 \to 0} \frac{n_C}{n_A} = K_C\, X_B^0.$$

Par ailleurs

$$\lim_{X_A^0 \to 0} \left(\frac{n_C}{n_A^0} + \frac{n_A}{n_A^0}\right) = 1$$

et

$$\lim_{X_A^0 \to 0} \frac{n_A}{n_C} = \frac{\lim (n_A/n_A^0)}{\lim (n_C/n_A^0)} = \frac{1}{N_C} - 1 = \frac{1}{K_C\, X_B^0}.$$

En remplaçant N_C par sa valeur on obtient l'expression finale :

$$((\Delta H_S)_l - \Delta H_S^0)^{-1} = \Delta H_C^{-1} + (K_C\, \Delta H_C)^{-1}\, (X_B^0)^{-1}.$$

La variation linéaire de $((\Delta H_S)_l - \Delta H_S^0)^{-1}$ en fonction de $(X_B^0)^{-1}$ permet donc de déterminer simultanément les paramètres K_C et ΔH_C.

L'application de cette relation a été faite sur les systèmes N-méthylacrylamide avec l'acétone et la pyridine. Comme nous allons le montrer préalablement, l'auto-association encore importante du N-méthylacrylamide aux dilutions limites permises par le calorimètre C.R.M.T. (Setaram) (cellule de 10 cm^3) impose l'utilisation de cette méthode.

(*a*) Auto-association du N-méthylacrylamide (NMA) dans CCl_4. — Les enthalpies de dissolution ΔH_S par mole de NMA dans CCl_4 extrapolées à concentration nulle en NMA conduisent à une valeur limite ΔH_S^0 voisine de 5 500 cal/mole. Cette grandeur qui traduit principalement la rupture des liaisons hydrogène donne un ordre de grandeur de l'enthalpie ΔH de rupture d'une liaison NH . . . O=C ([5]). Il a été par ailleurs démontré ([6]) que la différence $\Delta H_S^0 - \Delta H_S$ est égale à $\Delta H\,.\,\alpha$, où α est le pourcentage d'auto-association. Les valeurs de α données par la relation approchée $\alpha \simeq (\Delta H_S^0 - \Delta H_S)/\Delta H_S^0$ sont rassemblées ci-dessous :

$X_A^0 . 10^3$	0	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	12
α %..............	0	8,4	16	30	43	53	60	65	72	77	81

(*b*) Complexation du N-méthylacrylamide avec l'acétone et la pyridine. — Les enthalpies de dissolution du NMA dans différents mélanges binaires CCl_4-accepteur ont été mesurées. Les courbes $\Delta H_S = f(X_A^0)$ sont montrées sur la figure pour les systèmes NMA-pyridine.

Les dilutions limites en NMA qui ont pu être atteintes correspondraient dans CCl_4 pur à un degré α de l'ordre de 20 %, trop important pour être négligé. Les valeurs de ΔH_S extrapolées à concentration nulle en NMA donnent les valeurs limites $(\Delta H_S)_l$. Ces valeurs sont portées en fonction de X_B^0.

X_B^0 (acétone)...............	0,010 68	0,016 96	0,035 35	0,062 80	0,093 30	0,174 8
$(\Delta H_S)_l$.....................	4 700	4 200	3 420	2 660	2 130	1 750
X_B^0 (pyridine)...............	0,014 39	0,018 79	0,027 14	0,043 31	0,105 6	
$(\Delta H_S)_l$.....................	4 200	3 900	3 250	2 480	1 250	

Les courbes $((\Delta H_S)_l - \Delta H_S^0)^{-1} = f\,(X_B^0)^{-1}$ sensiblement linéaires nous ont permis d'atteindre les grandeurs K_C et ΔH_C pour les 2 complexes :

$(NMA\text{-acétone})_{CCl_4}$.................. $K_C \simeq 19$ et $\Delta H_C \simeq -5\,000$ cal/mole
$(NMA\text{-pyridine})_{CCl_4}$.................. $K_C \simeq 19$ et $\Delta H_C \simeq -6\,600$ cal/mole

Pour ces mêmes systèmes les valeurs respectives de 21 et 19 ont été obtenues par spectrométrie infrarouge (7). Pour des complexes très proches (dans CCl_4 et à 25°C), N-méthylacétamide-benzophénone ($K_C = 20$) et N-méthylacétamide-pyridine ($K_C = 19$), Bhaskar et Rao (8) ont également trouvé des résultats pratiquement identiques.

Les valeurs calculées des termes entropiques ΔS^{20}_{298} de $-10,9$ et $-16,3$ cal.mole^{-1}.K^{-1} pour les complexes N-méthylacrylamide-acétone et -pyridine traduisent un encombrement stérique plus important dans le cas de la pyridine.

(*) Séance du 31 octobre 1977.

(1) L. Lamberts et F. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. phys.*, 60, 1963, p. 435.
(2) T. F. Bolles et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5015.
(3) E. M. Arnett, T. Murty, P. Schleyer et L. Joris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5955.
(4) R. Olier et P. Clechet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1-2, 1974, p. 37.
(5) M. Lindheimer, G. Étienne et B. Brun, *J. Chim. phys.*, 5, 1972, p. 829.
(6) S. J. Gill, M. Downing et G. F. Sheats, *Biochemistry*, 6, 1967, p. 272.
(7) S. Zaini, *Thèse de spécialité*, Montpellier, 1977.
(8) K. R. Bhaskar et C. N. R. Rao, *Biochim. Biophys. Acta*, 136, 1967, p. 561.

Laboratoire
des Interactions moléculaires,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle des interactions faibles sur l'association de molécules amphiphiles.* Note (*) de **Jacques Biais, Bernard Clin, Pierre Lalanne** et **Bernard Lemanceau,** transmise par M. Adolphe Pacault.

On montre comment l'association de molécules amphiphiles peut, en solution, s'opposer à la démixtion.

We show how the association of amphiphilic molecules promotes mixing with hydrophobic solvents.

L'association par liaison hydrogène de molécules polaires comme les alcools a fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques [(1), (2), (4) à (7)]. Le but de cette Note est de mettre en relief des propriétés importantes des systèmes auto-associés (molécules amphiphiles) inhérentes à l'existence d'interactions avec un solvant hydrophobe par exemple (solution imparfaite).

1. LE MODÈLE UTILISÉ. — Nous utilisons, dans le cadre des solutions strictement régulières [(3), (4), (5)], un modèle très stylisé, qui ne saurait rendre compte quantitativement de la réalité mais permet de comprendre des propriétés importantes de nombreux systèmes.

Nous considérons un alcool présentant une association monomère (M) dimère (D) :

$$2\,M \rightleftarrows D.$$

Les paramètres d'écart à l'idéalité représentant les énergies d'interactions solvant-monomère, solvant-dimère et monomère-dimère sont notés α_{SM}, α_{SD}, α_{MD}.

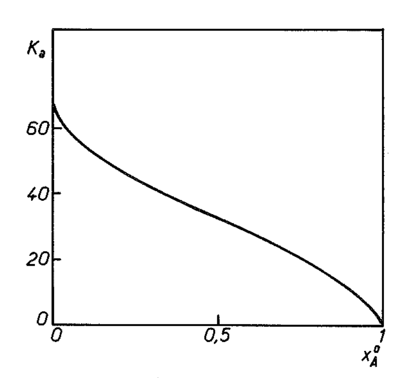


Fig. 1. — Variation de la constante apparente K_a en fonction de la fraction molaire x_a^0 d'alcool pour $K^* = 1{,}207$ et $\alpha/RT = 2$.

Dans ce modèle, le terme d'excès du solvant représenté par un coefficient d'activité γ_s, par exemple, s'écrit [(2), (3)] :

$$RT\ \ln \gamma_s = \alpha_{SD}(x_D^2 + x_M\,x_D) + \alpha_{SM}(x_M^2 + x_M\,x_D) - \alpha_{MD}\,x_M\,x_D.$$

Nous supposons que seuls les monomères sont polaires. Dans ces conditions nous pouvons supposer

$$\alpha_{SM} = \alpha_{MD} = \alpha; \qquad \alpha_{SD} = 0.$$

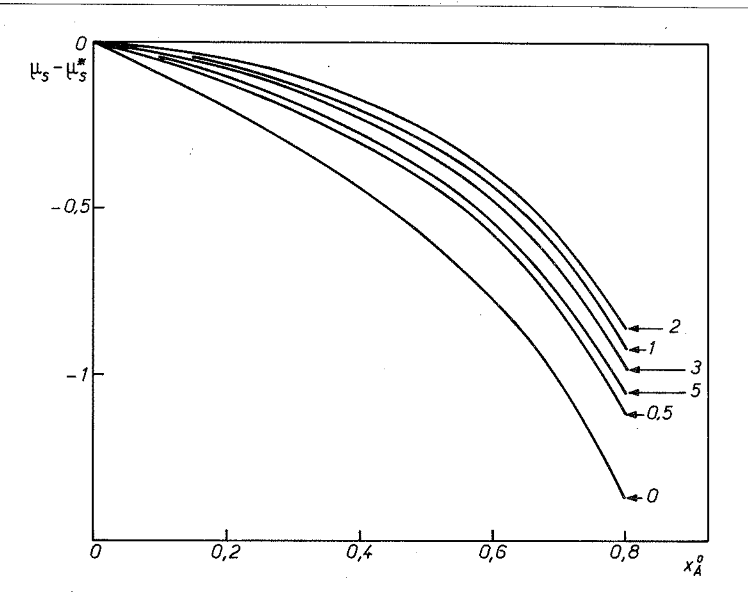


Fig. 2. — Variation du potentiel chimique du solvant (rapporté au corps pur) pour K* = 1,207 et différentes valeurs de α/RT (0, 0,5, 1, 2, 3 et 5).

L'expression des potentiels chimiques permet d'obtenir la condition d'équilibre suivante :

(1) $$\mu_D^* - 2\,\mu_M^* + RT \ln \frac{x_D}{(x_M)^2} - \alpha\,(x_M^2 - 4\,x_M + 2) = 0$$

ou

(2) $$-RT \ln K^* + RT \ln K_a - E_x = 0.$$

Le potentiel chimique du solvant est :

(3) $$\mu_s = \mu_s^* + RT \ln x_s + \alpha\, x_M^2.$$

Dans ces expressions :

— $K^* = \exp\left| -(\mu_D^* - 2\,\mu_M^*)/RT \right|$ représente la constante thermodynamique;

— $K_a = x_D/(x_M)^2$ représente la constante d'équilibre apparente;

— E_x représente le terme d'excès;

— x_s, x_M, x_D sont les fractions molaires effectives en solvant, monomère et dimère à l'équilibre;

— μ et μ^* sont les potentiels chimiques effectif et standard des différentes espèces (état standard correspondant aux espèces pures, état hypothétique ou non).

Il est naturellement possible de transformer la relation (1) et d'obtenir une équation du type

$$f(K^*, x_a^0, \alpha, x_M) = 0,$$

où x_a^0 est la fraction molaire en alcool.

Cependant, la résolution analytique de cette fonction n'est pas possible, nous avons procédé à des résolutions numériques.

2. Résultats. — Nous avons effectué des calculs pour diverses valeurs des paramètres et en particulier de α (valeurs positives correspondant à des répulsions).

2.1. Le terme d'excès [relations (1) et (2)] est positif ou négatif selon les valeurs de K^* (ce qui correspond respectivement à $K_a > K^*$ et $K_a < K^*$). Si $x_a^0 = 1$ (alcool pur), par exemple, il est négatif pour $K^* < 1{,}207$ (ceci correspond à une association faible liée à une polarité faible que nous ne retiendrons pas).

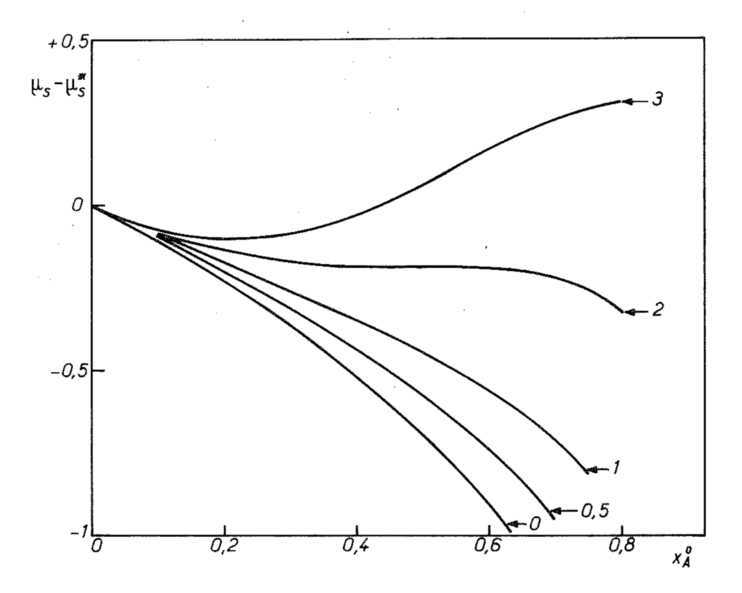


Fig. 3. — Variation du potentiel chimique du solvant (rapporté au corps pur) pour un système binaire non associé pour différentes valeurs de α/RT (0, 0,5, 1, 2 et 3).

Mais dans tous les cas, le terme d'excès est croissant lorsque x_a^0 décroît, ce qui conduit à une croissance de K_a au cours de la dilution (la formation des dimères non polaires est favorisée). Ce résultat, en accord avec ceux d'autres études [(4), (5), (7)], est illustré sur la figure 1.

2.2. Sur la figure 2, nous avons tracé les courbes de variation du potentiel chimique du solvant (rapporté au solvant pur). Ces courbes montrent que quelle que soit la valeur de α le système n'est jamais en condition d'instabilité (2) contrairement au système binaire non associé pour lequel nous avons tracé (pour mémoire) les mêmes courbes sur la figure 3 (démixtion pour $\alpha/RT > 2$).

3. Conclusion. — Nous n'insisterons pas sur le fait que K_a étant une fonction de la composition, il n'est pas étonnant que les résultats d'études d'auto-associations par diverses techniques (étudiant des domaines de composition différents) soient discordants (1).

Nous retiendrons surtout l'évidence que l'auto-association (lorsqu'elle peut conduire en solution à l'existence d'espèces en moindres interactions avec le solvant) loin de favoriser la démixtion (2) s'oppose à celle-ci.

L'existence de terme d'excès monomère-solvant peut, peut-être, expliquer des structures associées particulières de type micellaire par exemple; structures peu probables dans le soluté

pur. De telles structures observées dans les solutions de tensioactifs, dans les microémulsions, ont été signalées dans des solutions d'alcool à faible concentration dans l'eau ([8]).

L'auto-association de molécules amphiphiles (pour lesquelles le concept de solvant parfait est certainement à rejeter) apparaît donc comme un degré de liberté supplémentaire permettant de minimiser l'enthalpie libre d'excès, comportement particulier qui doit être compris dans le cadre général du théorème de modération.

(*) Séance du 31 octobre 1977.

([1]) P. BRODEWIJK, *Thèse*, Bronder-Offset, Rotterdam, 1968.
([2]) I. PRIGOGINE et R. DEFAY, *Thermod. Chimique*, Desoer, Liège, 1950.
([3]) HILDEBRAND et SCOTT, *Solubility of Non Electrolytes*, Reinhold, 1949.
([4]) H. V. KEHIAIAN, *M.T.P. International Review of Science*, Physical chemistry, série 1, 10, 1972, p. 121.
([5]) H. V. KEHIAIAN et A. FAJANS, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Sér. Se. Chim., 12, 1961, p. 255.
([6]) H. V. KEHIAIAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Sér. Sc. Chim., 12, 1964, p. 675.
([7]) M. SERVANTON-GADOULEAU, J. BIAIS et B. LEMANCEAU, *J. Chim. Phys.*, n° 7-8, 1975, p. 831.
([8]) J. E. DESNOYERS, Communication privée.

Centre de Recherche P.-Pascal,
Domaine universitaire,
33405 *Talence.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fixation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par les albumines de sérum. Applications.* Note (*) de **Pierre Bothorel, Jean-Pierre Desmazès** et **Dinu Georgescu,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Une méthode générale de fixation non covalente des hydrocarbures aromatiques par les albumines est décrite. Il est ainsi possible d'obtenir une solution aqueuse concentrée d'un hydrocarbure normalement insoluble dans l'eau. Des applications dans le transport de produits pharmacologiquement actifs ou de sondes moléculaires sont envisagées.

A general method for non covalent binding of aromatic hydrocarbons by albumins is described. Thus, we can obtain a concentrated aqueous solution of the hydrocarbon which is usually poorly soluble in water. Some applications, involving transport of pharmacological products and molecular probes are considered.

Les albumines de sérum — de Bœuf (BSA) et d'Homme (HSA) — ne fixent par simple contact qu'une très petite quantité d'hydrocarbure aromatique polycyclique [0,063 mole de benzo (*a*) pyrène par mole de protéine] [([1]), ([2])]. Nous proposons un protocole expérimental mettant en jeu un solvant amphiphile, le chloro-2 éthanol qui permet la fixation d'environ 20 molécules d'hydrocarbure par molécule d'albumine. Cette méthode a été appliquée aux séries homologues d'hydrocarbures cancérogènes et non cancérogènes : le benzo (*e*) pyrène, les dibenz [*a*, *h*] et [*a*, *c*,] anthracènes.

BSA et HSA fixent la même quantité d'hydrocarbure. Les taux de fixation sont identiques pour les molécules étudiées. Une des applications intéressantes est l'utilisation des complexes albumine-hydrocarbures pour introduire des sondes fluorescentes hydrophobes variées dans des systèmes membranaires intacts.

Conditions expérimentales. — Les benzo (*a*) et benzo (*e*) pyrène sont des produits commerciaux (Fluka puriss) et « Schuchardt ». Leur pureté a été contrôlée par spectroscopie ultraviolette et fluorescence. Les deux dibenzanthracènes ont été amicalement fournis par P. Jacquignon et O. Perin-Roussel (Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S.). Les hydrocarbures tritiés ont été fournis par le C.E.A. de Saclay. Le benzo (*a*) pyrène marqué au carbone-14 est un produit du « Radiochemical Product » (Amersham, England). La pureté des albumines de sérum (Nutritional Biochemical Corporation) a été contrôlée par électrophorèse sur gel de polyacrylamide. Le chloro-2 éthanol a été soigneusement redistillé. Les mesures spectroscopiques ont été faites avec un spectrophotomètre ultraviolet « Cary 16 » et un spectrofluorimètre « Perkin-Elmer M.P.F.-3 ». Les mesures de radioactivité ont été faites avec un appareil « Intertechnique S.L. 30 ».

Résultats expérimentaux. — Le protocole expérimental a été précédemment décrit ([3]) dans le cas du benzo (*a*) pyrène [B (*a*) P]. Appliquons-le à la nouvelle série d'hydrocarbures :

Comme étalon, nous avons utilisé des solutions d'albumine à différentes concentrations dans un milieu tamponné (pH = 7,8) contenant 0,145 M NaCl. A 2 ml de cette solution sont ajoutés 3 ml de chloro-2 éthanol et un petit volume de l'hydrocarbure aromatique dans le toluène (moins de 150 µl dans tous les cas). Cette solution est maintenue 3 mn à la température de l'azote liquide. Les solvants sont alors évaporés sous vide et le résidu est lyophilisé quatre fois après addition d'eau distillée. Les propriétés ioniques de la solution sont alors vérifiées (pH et force ionique) puis la solution est filtrée sur gel de « Sephadex G 50 ». Tout hydrocarbure non fixé à l'albumine de sérum est retardé sur la colonne. Pour cela, un contrôle est réalisé en filtrant une dispersion d'hydrocarbure tritié, ce

dernier ayant été dispersé par sonication. Les fractions collectées ne contiennent aucune radioactivité. Nous avons également vérifié, en utilisant du toluène tritié, qu'il ne restait pas de toluène dans la solution finale, après lyophilisation d'une solution d'hydrocarbure non marqué. Aucune radioactivité n'apparaît dans les fractions collectées.

Afin de déterminer la concentration de l'hydrocarbure dans les solutions du complexe albumine de sérum-hydrocarbure, après lyophilisation et filtration, nous avons utilisé des hydrocarbures tritiés. Un contrôle particulier a été réalisé en utilisant du B(*a*)$P^{14}C$. Pour connaître avec précision l'activité spécifique de l'hydrocarbure, nous avons simultanément mesuré le nombre de désintégrations par minute (DPM) et son coefficient d'extinction moléculaire dans le toluène. Le nombre de DPM obtenus pour la solution du complexe

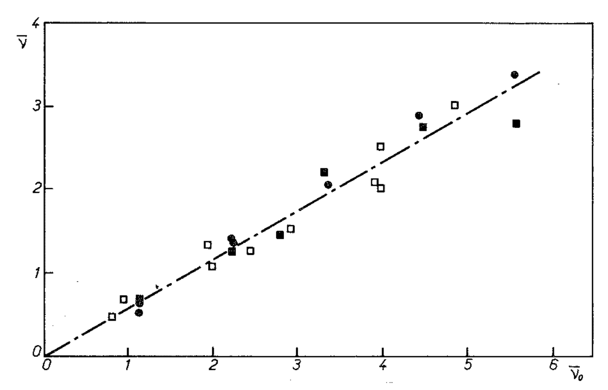


Fig. 1. — Taux de fixation v d'un hydrocarbure polycyclique avec l'albumine de sérum de Bœuf en fonction du taux initial $\bar{v}_0$ (T=22°C, concentration initiale de la protéine 2,5 mg/ml [●] benzo (*e*) pyrène. [□] dibenz [*a*, *h*] anthracène. [■] dibenz [*a*, *c*] anthracène. [— . — .] cette droite résume les valeurs précédemment obtenues avec le benzo (*a*) pyrène.

albumine de sérum-hydrocarbure est alors traduit en nanomoles d'hydrocarbure par comparaison avec la solution étalon initiale comptée simultanément. Les courbes étalons de radioactivité et les corrections sont obtenues avec un calculateur PDP 8/I (Digital Eq.). La concentration en albumine de sérum est déterminée par la méthode de Lowry et coll. [4].

Le taux de fixation $\bar{v}$ est défini comme le nombre de molécules aromatiques fixées à une molécule d'albumine de sérum. $\bar{v}_0$ est le taux correspondant à la solution initiale, avant lyophilisation. Les variations de $\bar{v}$ en fonction de $\bar{v}_0$ (*fig.* 1 et 2) peuvent être considérées comme une fonction linéaire avec une bonne précision ($\bar{v}/\bar{v}_0 = 0{,}57 \pm 0{,}08$). La pente est la même pour les quatre hydrocarbures aromatiques. Elle est indépendante de la nature de l'albumine (BSA ou HSA). La pente ne dépend pas de la concentration en protéine. Avec le B(*a*)$P^{14}C$ nous avons contrôlé qu'il n'y avait pas d'échange du tritium avec le milieu.

Discussion. — Nous avons montré [3] que les albumines de sérum (BSA et HSA) pouvaient piéger jusqu'à 20 molécules de benzo (*a*) pyrène. L'utilisation du chloro-2 éthanol semble permettre au benzo (*a*) pyrène d'atteindre un site interne de la protéine inaccessible à l'hydrocarbure seul. Pour les trois hydrocarbures étudiés [dont les formules sont semblables à celle du B (*a*) P], les taux de fixation sont identiques et les possibilités de piégeage des deux albumines sont les mêmes. Nous ne mettons pas en évidence de différence entre composés cancérogènes et leurs homologues non cancérogènes.

Comme dans le cas du B(a) P, les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence des complexes obtenus dans cette étude comportent de nouvelles bandes non structurées attribuables à des agrégats moléculaires.

Nous attachons, essentiellement, un intérêt pratique aux résultats de cette étude. Elle montre, en effet, qu'on peut introduire dans un milieu aqueux d'assez fortes concentrations d'un hydrocarbure aromatique insoluble dans l'eau, à condition de l'associer à une albumine par des liaisons non covalentes.

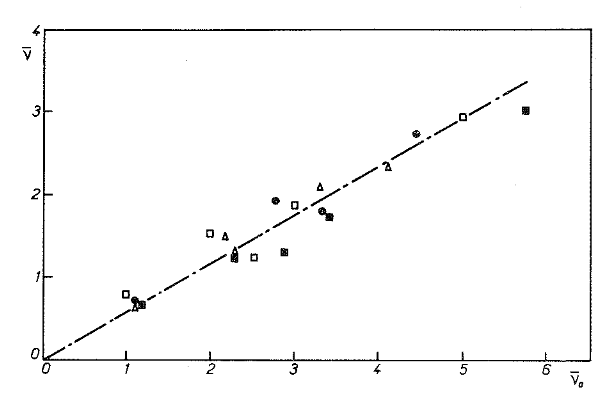


Fig. 2. — Taux de fixation $\bar{v}$ d'un hydrocarbure polycyclique avec l'albumine de sérum humain. Les symboles et les conditions expérimentales sont les mêmes que pour la figure 1. [△] benzo(a) pyrène. [— · — ·] cette droite est la même que sur la figure 1.

De nombreux composés de cette nature ont des propriétés biologiques ou pharmacologiques importantes. Pour tenter de les introduire dans le sang ou dans un sérum physiologique, on les dissout classiquement dans un alcool ou on les disperse dans une huile, en espérant que l'adjuvant ne joue pas un rôle néfaste et que l'hydrocarbure ne précipite pas.

Grâce à la complexation avec l'albumine, il est possible d'introduire directement en milieu aqueux des quantités importantes de ces hydrocarbures. C'est ainsi que des essais de cancérogénèse chimique ont pu être faits en injectant directement la solution de complexe benzo(a) pyrène-albumine de sérum de Bœuf par voie intradermique ([5]). Les tumeurs développées chez le Rat sont tout à fait comparables à celles observées par la méthode classique (adjuvant : l'huile).

Cette méthode se prête à de nombreuses applications. Nous l'avons déjà appliquée au marquage de membranes axonales par le pyrène, afin d'étudier la fluidité de leurs phospholipides ([6]).

(*) Séance du 31 octobre 1977.

([1]) R. Franke, *Acta Biol. Med. Ger.*, 19, 1967, p. 1047.

([2]) C. Hansch et T. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1616.

([3]) P. Bothorel et J.-P. Desmazes, *Biochim. Biophys. Acta*, 365, 1974, p. 181.

([4]) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

([5]) F. Zajdela, Unité de Physiologie cellulaire, Faculté des Sciences, 91405 Orsay (communication privée).

([6]) D. Georgescu, J.-P. Desmazes, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiell et P. Bothorel, *5th International Biophysics Congress*, abs. n° 60, 1975.

Centre de Recherche Paul-Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conditions de formation d'un film duplex d'hexadécane et de surfactants sur un support aqueux* (1). Note (*) de **Yolande Hendrikx, Daniel Mari** (2), **Jacques-Émile Proust** et **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga,** transmise par M. Adolphe Pacault.

On étudie l'effet de surfactants solubilisés dans l'hexadécane sur l'étalement d'une goutte de ces solutions à la surface de supports aqueux : formation de films duplex. L'étalement spontané de telles gouttelettes n'a pas été possible, cependant on montre que sous pression capillaire définie, et pour des concentrations *ad hoc*, le film duplex persiste plusieurs heures.

The effect of solubilized surfactants in hexadecane upon its spreading at the surface of aqueous subsolutions (formation of duplex film) has been studied. For this system the spontaneous spreading of the drops has not been obtained. However it appears that for a given capillary pressure and given concentrations, the duplex film persists for several hours.

INTRODUCTION. — La notion de film duplex a été définie originalement par I. Langmuir; il s'agit d'un film déposé sur un liquide et tel que les tensions superficielles et interfaciales gardent les mêmes valeurs que pour une phase volumique. Plus récemment, de tels systèmes ont été utilisés comme modèle pour l'étude de la microémulsification (3).

Outre l'intérêt intrinsèque que présente l'étude du film duplex, l'obtention d'un tel film très mince (< 1 µm) est nécessaire à la mise en œuvre des techniques expérimentales exploitées pour l'étude des films monomoléculaires [(4), (5)] (adsorption, potentiel de surface).

Nous étudions ici les conditions expérimentales pour obtenir un film duplex d'hexadécane et d'alcool cétylique ($C_{16}OH$) sur l'eau.

RAPPEL THÉORIQUE. — 1° *Coefficient d'étalement* (*fig.* 1). — Pour qu'un liquide s'étale à la surface d'un autre liquide, le coefficient d'étalement S défini par Harkins (6) doit être positif.

$$S = \gamma_{2/3}\ (\text{eau/air}) - \gamma_{1/2}\ (\text{huile/air}) - \gamma_{1/3}\ (\text{huile/eau}), \tag{1}$$

où $\gamma_{2/3}$ et $\gamma_{1/2}$ = tensions superficielles; $\gamma_{1/3}$ = tension interfaciale.

Le coefficient d'étalement de l'hexadécane est égal à $-9{,}3$ (7).

2° *Pression de disjonction.* — Un film mince est caractérisé par un excès d'énergie libre qui dépend de son épaisseur *h*. Pour l'étude thermodynamique des films minces, Derjaguin (8) introduit la notion de pression de disjonction, Π, définie comme suit : $\Pi = -(1/A)(\delta F_f/\delta h)_{A,T,V}$ où F_f, A, V et T sont l'énergie libre, l'aire, le volume et la température du film.

L'amincissement d'un film liquide par une force extérieure (pression négative) conduit à une épaisseur d'équilibre si la pression de disjonction atteint une valeur positive égale à la pression négative.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° *Tensions interfaciales.* — Nous avons mesuré la variation de la tension interfaciale, γ_i, hexadécane/solution aqueuse, en fonction de la concentration de l'alcool cétylique dans l'hexadécane. L'hexadécane et le $C_{16}OH$ sont des produits « Merck ». Le support aqueux est un tampon NaH_2PO_4-NaOH, force ionique en $Na^+ = 6{,}6 \cdot 10^{-3}$ M, pH 7,5, $[Ca^{++}]$ totale $= 8 \cdot 10^{-5}$ M (les conditions sont celles d'études antérieures sur le $C_{22}SO_4Na$) [(4), (5)].

La variation de γ_i en fonction de la concentration de $C_{16}OH$ est représentée dans le tableau. Notons que la tension superficielle $\gamma_{1,2}$ est indépendante de la concentration en $C_{16}OH$ ce qui montre que l'alcool ne s'adsorbe pas à la surface libre de l'hexadécane.

2° *Dépôts de volumes connus des mélanges hexadécane-$C_{16}OH$, à la surface du support aqueux.* — Une goutte de volume connu de chaque mélange hexadécane-$C_{16}OH$, utilisé en 1°, a été déposée à la surface du support aqueux contenu dans un cristallisoir. Les valeurs de $\gamma_{2,3}$ ont été mesurées et sont représentées dans le tableau.

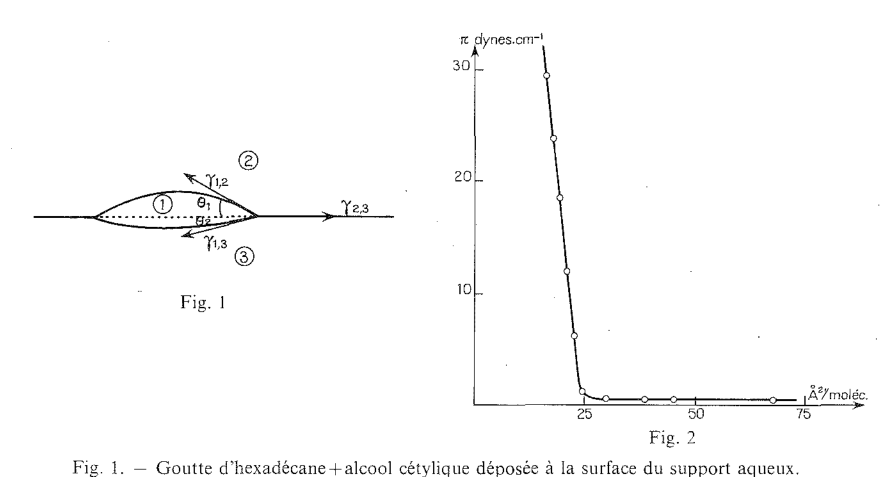


Fig. 1. — Goutte d'hexadécane+alcool cétylique déposée à la surface du support aqueux.

Fig. 2. — Variation de la pression superficielle Π, en fonction de l'aire par molécule d'alcool cétylique.

Les gouttes dont la concentration en $C_{16}OH$ se situe entre 1,35 et $2,68 \cdot 10^{-3}$ M devraient théoriquement s'étaler pour former un film ($S>0$). Expérimentalement, l'étalement n'a pas été possible. En réalité on doit admettre qu'une quantité de molécules de $C_{16}OH$, non décelable par la mesure de la tension superficielle $\gamma_{2,3}$ (on voit sur la figure 2 que l'isotherme de compression de $C_{16}OH$ sur l'eau est de type film solide), s'est néanmoins étalée à la surface libre de l'eau appauvrissant de façon non négligeable mais incontrôlée la concentration en $C_{16}OH$ dans la gouttelette (*fig.* 1). La tension interfaciale $\gamma_{1,3}$ est donc différente de celle mesurée en 1°. Dans ces conditions, l'obtention des films duplex a nécessité l'utilisation d'une technique différente inspirée de celle utilisée pour l'étude des films libres par A. Scheludko ([9]).

TABLEAU

Tensions interfaciales et superficielles en fonction de la concentration d'alcool cétylique dans l'hexadécane. Les indices 1, 2, 3 réfèrent aux phases hexadécane, air et solution aqueuse.

$C_{16}OH$	$1,35 \cdot 10^{-3}$ M/l	$2,68 \cdot 10^{-3}$ M/l	$1,03 \cdot 10^{-2}$ M/l	$4,14 \cdot 10^{-2}$ M/l
$\gamma_{1,3}$ (dynes.cm^{-1})................	38,8	38,0	32,9	11,6
$\gamma_{1,2}$ (dynes.cm^{-1})................	28,0	28,0	28,0	28,0
$\gamma_{2,3}$ (dynes.cm^{-1})................	72,5	72,5	58,1	25,0
$\gamma_{1,2}+\gamma_{1,3}$ (dynes.cm^{-1})..........	66,8	66,0	60,9	39,6

Notons que pour la concentration en $C_{16}OH = 4,14 \cdot 10^{-2}$ M $\gamma_{2,3} = 25$ dynes.cm^{-1} soit une pression superficielle $= 47,5$ dynes.cm^{-1}, valeur qui est supérieure à la pression d'étalement d'un cristal de $C_{16}OH$ ($\simeq 42$ dynes.cm^{-1}). L'écart obtenu doit être dû à un entraînement de molécules d'hexadécane.

3° *Films duplex formés par amincissement et sous pression capillaire fixée.* — Le dispositif d'obtention et l'étude des films est représenté sur la figure 3. La cellule est traitée de façon qu'elle soit mouillable par l'hexadécane et non par l'eau ([10]). Une gouttelette de composition connue est déposée dans la cellule. Le film est formé à l'aide d'un piston à mercure qui permet de pomper dans la cellule et d'obtenir un film mince à la surface de l'eau tridistillée. A l'équilibre la pression capillaire P_c ([11]) est égale à la pression de disjonction. Dans le cas le plus simple où les tensions superficielles et interfaciales sont égales et les angles de raccordements nuls, $P_c = 2\gamma/R = \Pi$.

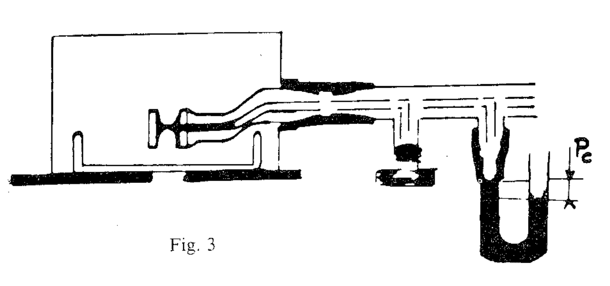


Fig. 3

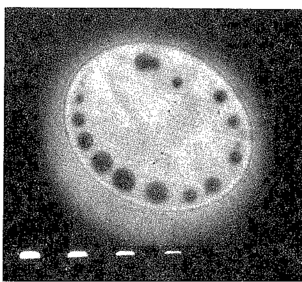


Fig. 4

Fig. 3. — Dispositif de mesure permettant l'observation du film sur un support aqueux contenu dans la cuve en verre optique. P_c, pression capillaire.

Fig. 4. — Microphotographie d'un film duplex formé à la surface de l'eau. Épaisseur du film de l'ordre de 1 000 Å (diamètre de la cellule : 3 mm; diamètre du film : 300 μm).

La formation et l'amincissement du film sont observés en lumière réfléchie au microscope. Les films ont été étudiés dans des cellules de différentes dimensions, de 3,5 et 8 mm de diamètre ce qui donne lieu à des pressions capillaires pour les systèmes étudiés qui peuvent varier de 500 à 160 dynes . cm^{-2}.

Le film d'hexadécane pur formé sur l'eau se casse aussitôt. On remarque que la rupture est moins rapide après un certain temps de contact de l'hexadécane et l'eau, ce qui laisse supposer que la stabilité est légèrement améliorée par une pénétration de l'eau. Un effet comparable est obtenu pour des films d'hexadécane dont la concentration de $C_{16}OH < 5 . 10^{-4}$ M. Par contre les films persistent pour des concentrations de $C_{16}OH$ variant entre 10^{-3} et $\simeq 4 . 10^{-3}$ M. Selon la dimension de la cellule le film arrive à une épaisseur stationnaire variant de 800 à 2 000 Å, correspondant à une pression capillaire égale à 500 et 160 dynes . cm^{-2}. Lorsque le film s'amincit en dessous d'une certaine épaisseur de l'ordre de 1 500 Å, il se forme des trous (*fig.* 4). La fréquence des trous est d'autant plus grande que le film est mince.

Au-delà de $5 . 10^{-3}$ M de $C_{16}OH$, les conditions de formation des films sont défavorables (tableau).

Conclusion. — A condition d'utiliser une pression capillaire suffisamment faible (cellule la plus grande) le film atteint une épaisseur de 2 000 Å, de telle sorte qu'il ne se forme quasiment plus de trous. Ce film persiste plusieurs heures.

Des films d'épaisseur constante dans le temps mettent en évidence une pression de disjonction positive. A cette épaisseur la composante van der Waals à la pression de disjonction est totalement négligeable ([11]). D'autre part, nous avons vu en 1° qu'il ne doit pas exister à la surface libre de couches monomoléculaires de $C_{16}OH$. Si on suppose que la

surface libre du film duplex est identique à celle d'une phase volumique, l'absence de films adsorbés à la surface libre ne permet sans doute pas d'expliquer la pression de disjonction par une répulsion électrostatique. On peut supposer alors que la pression de disjonction est due ici à un changement d'ordre structural.

(*) Séance du 7 novembre 1977.
(1) Ce travail a pu être réalisé grâce au contrat d'Action concertée n° 75.7.1434 de la D.G.R.S.T.
(2) D. Mari a bénéficié de l'aide de la Société nationale ELF Aquitaine.

(3) J. H. SCHULMAN et J. B. MONTAGNE, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 92, 1961, p. 366 : 2.
(4) Y. HENDRIKX et D. MARI, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 813
(5) Y. HENDRIKX et D. MARI, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 971
(6) W. D. HARKINS, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 135-140.
(7) J. T. DAVIES et E. K. RIDEAL, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York and London, 1961, p. 21.
(8) B. V. DERJAGUIN et M. M. KUSSATOV, *Acta Physicochim.*, U.R.S.S., 10, 1939, p. 25.
(9) A. SCHELUDKO, *Colloid Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1966.
(10) J. E. PROUST, *Thèse de Doctorat d'État*, 1977.
(11) A. SCHELUDKO, *Adv. Colloid Interface Sc.*, 1, 1967, p. 391.

Laboratoire de Physicochimie
des Surfaces et des Membranes,
U.E.R. biomédicale 81,
45, *rue des Saints-Pères,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sulfuration de l'argent par le soufre α.*

Note (*) de **Müeyyet Küçük** et **Gabriel Valensi**, présentée par M. Paul Laffitte.

La génération isotherme de films Ag_2S β ($e<5$ μ) par contact de S_α avec une lame d'Ag ($20<\theta<95{,}5$°C) est suivie au moyen du traceur $^{35}_{16}S$. A l'étape interfaciale externe correspond l'énergie d'activation expérimentale 10,200 kcal.mol^{-1}. La vapeur saturante de S_α se comporte de même, tandis qu'une vapeur sous-saturante détermine une vitesse proportionnelle à $p^{0,5}$. L'énergie d'action négative −1,600 kcal.mol^{-1} ainsi attribuable à la réactivité de S_{vap} sur Ag au voisinage de la température ordinaire est vérifiée directement. Essai d'interprétation.

Study with the tracer $^{35}_{16}S$ of the sulphuration of silver by S_α between 20 and 95,5°C. For films of β Ag_2S no thicker than 5 μ, the outside step is rate determining, with an experimental activation energy of 10.200 kcal.mol^{-1}. *The kinetics is the same with saturating vapor of S_α, but a lower pressure implies a velocity constant proportional to $p^{0.5}$. The negative activation energy* − 1.600 kcal.mol^{-1} *then corresponding to the reactivity of S_{vap} on Ag at ordinary temperature is directly verified and interpreted.*

Étendant de précédentes recherches (1) au voisinage de la température ordinaire ($20<\theta<95{,}5$°C), nous nous sommes proposé d'étudier au moyen du traceur $^{35}_{16}S$ la vitesse de génération isotherme de films Ag_2S β n'excédant pas 5 μ (le processus interfacial externe étant ainsi régulateur) par contact direct de S_α et d'argent lamellaire. Le seul thermostat sollicité et l'inutilité du vide simplifient la technique : du soufre fondu enrichi de 1/3 d'isotope est coulé en plaque de 2 mm et, avec un poids de porcelaine, pressé au fonds d'un petit bêcher contre un disque d'argent de diamètre 1,48 cm et hauteur 0,5 mm. La température étant réglée à ±0,25 K, on opère en discontinu, mesurant d'heure en heure au compteur proportionnel la radioactivité acquise par le métal corrodé. Dans un but comparatif, le comportement de la vapeur de soufre a aussi été examiné : quelques expériences ont donc nécessité les emplois du vide et d'un second thermostat, définissant un « point froid » (1).

La figure 1 représente les isothermes d'avancement horaire ainsi obtenues. Effectivement rectilignes, elles dénotent un effet Feitknecht (2) mal reproductible autour de 3.10^{-6} éq.cm^{-2} et donc analogue à celui précédemment observé (1). Le ralentissement dû à la diminution de température a cependant ici permis de suivre cet effet de minute en minute mais, compte tenu de sa complexité puisqu'au rôle des stries de polissage se superpose celui d'une solubilité non négligeable du soufre dans l'argent (3), nous n'avons pas cherché à interpréter quantitativement la courbure initiale.

La figure 2 situe en coordonnées ($-\log_{10} k_r$, $10^5/T_{Ag}$) les constantes de vitesse impliquées. Nous y avons joint des rappels de précédents résultats (1), relatifs à la réaction $S_{vap}+2\,Ag \rightarrow Ag_2S$ β dans l'intervalle $130<\theta<170$°C. Malgré une certaine dispersion, l'expression numérique

$$(1) \qquad k_r = 0{,}003\,0 \exp\left(-\frac{5\,130\ \mathrm{K}}{T}\right) \text{éq.cm}^{-2}.\text{s}^{-1},$$

qui définit l'énergie expérimentale d'activation $\Delta H^*_\alpha = 10{,}200$ kcal.mol^{-1}, rend approximativement compte de la variation thermique de la constante de vitesse de la réaction $S_\alpha + 2\,Ag \rightarrow Ag_2S\beta$ entre 20 et 95,5°C (point de transformation $S_\alpha \rightleftarrows S_\beta$). L'équilibre d'adsorption sur la face externe du sulfure pouvant entraîner à même température la même vitesse réactionnelle avec le soufre α ou avec sa vapeur saturante, nous avons comparé à $T_{Ag}=T_s=323{,}2$ K les valeurs obtenues en thermostat commun (V) et en thermostats distincts (XII) : elles se placent assez près de part et d'autre de la droite.

Selon Fouretier [4], les pressions saturantes de S_α étant

$$\log_{10}\frac{p_{s(\text{sat})}}{\text{Torr}} = 11{,}664 - \frac{5\,166\ \text{K}}{\text{T}}, \tag{2}$$

il y a alors lieu de se demander si la formule

$$k_r = 3{,}26\,.\,10^{-4}\sqrt{\frac{p_s}{\text{Torr}}}\exp\left(-\frac{3\,375\ \text{K}}{\text{T}}\right)\ \text{éq}\,.\,\text{cm}^{-2}\,.\,\text{s}^{-1}, \tag{3}$$

précédemment établie dans l'intervalle $170 > \theta > 130°\text{C}$ [1], est extrapolable à l'intervalle $95{,}5 > \theta > 20°\text{C}$. C'est bien le cas vers la borne supérieure, mais la réaction devient nettement plus rapide au voisinage de la température ordinaire.

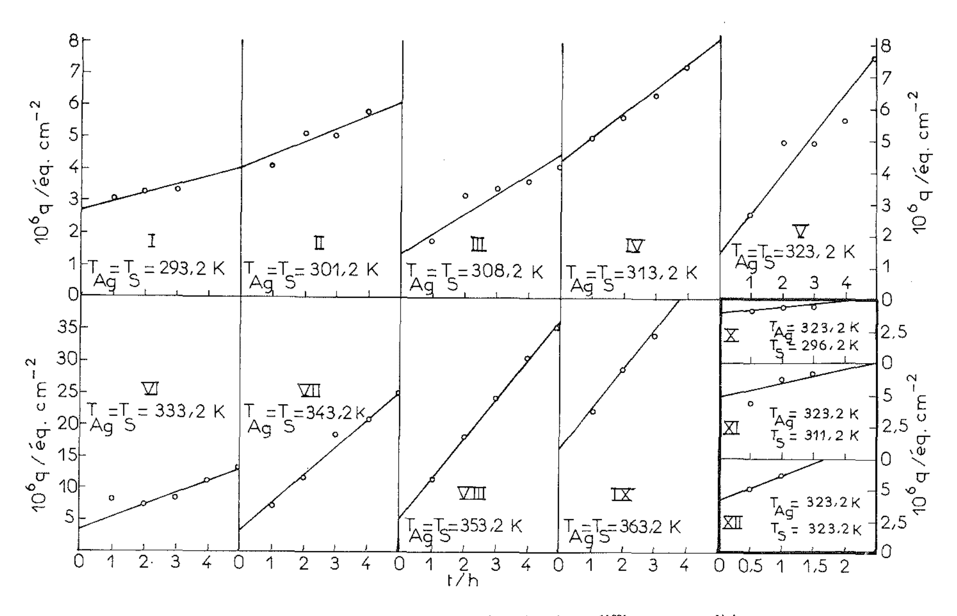


Fig. 1. — Isothermes d'avancement horaire dans différentes conditions.

Par ailleurs, la représentation bilogarithmique ($\log k_r$, $\log p_s$) des résultats X, XI, XII ($T_{Ag} = 323{,}2$ K pour $T_s = 296{,}2$; 311,2; 323,2 K) rend compte de l'influence de la pression : pratiquement rectiligne, sa pente sensiblement 0,5 traduit encore une proportionnalité à $\sqrt{p}$ de la constante cinétique de la réaction de S_{vap} sur Ag.

Issue de l'isochore de Vant-Hoff, la relation

$$\Delta H_g^* = \Delta H_\alpha^* - n\,\Delta H_{vap} = \Delta H_\alpha^* - 0{,}5\ \Delta H_{vap}, \tag{4}$$

permet ainsi de déduire l'énergie d'activation $\Delta H_g^* = -1{,}600$ kcal . mol^{-1}, correspondant à la réactivité de S_{vap}, de l'énergie d'activation $\Delta H_\alpha^* = 10{,}200$ kcal . mol^{-1}, correspondant à la réactivité de S_α et de l'enthalpie de vaporisation de S_α, soit $\Delta H_{vap} = 23{,}610$ kcal . mol^{-1} d'après (2).

Une vérification directe s'obtient en joignant sur la figure 2 les valeurs issues des expériences X ou XI aux points correspondants à $T_{Ag}=296,2$ K ou $T_{Ag}=311,2$ K de la droite caractérisant la réactivité de S_α, c'est-à-dire celle de $S_{vap(sat)}$. Les isobares obtenues, de pente effectivement négative $-0,003\,11$, définissent l'énergie d'activation $\Delta H_g^* = -0,003\,11 \cdot 10^2 \cdot 4,57 = -1,420$ kcal . mol^{-1}, qui concorde à peu près avec la précédente estimation.

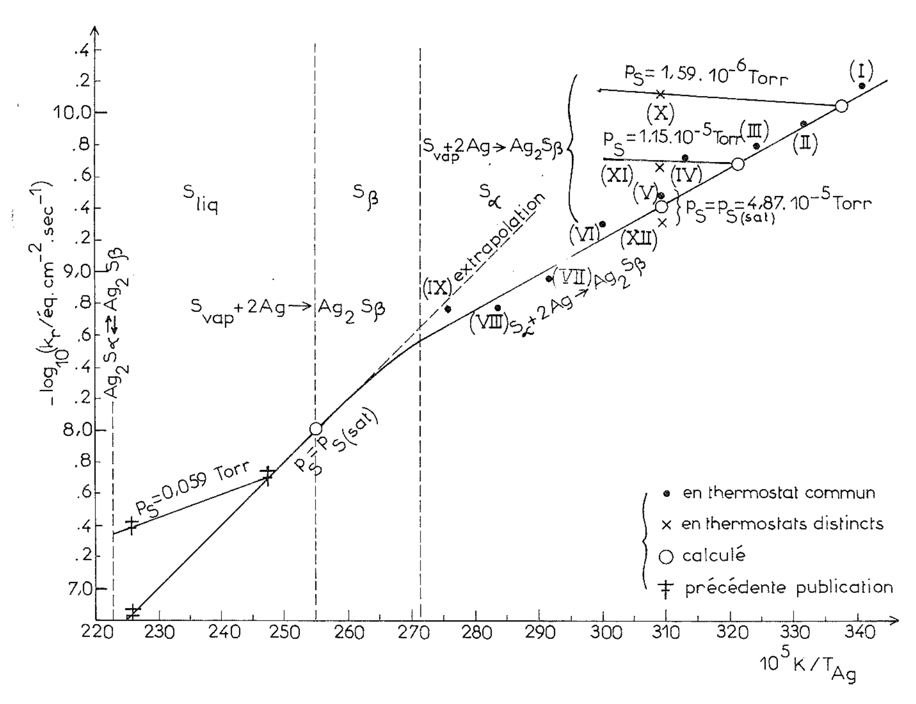


Fig. 2. — Variations thermiques des constantes de vitesse.

En résumé, la formule

$$(5) \qquad k_r = 4,9 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{p}{\text{Torr}}} \exp\left(+\frac{805 \text{ K}}{\text{T}}\right) \text{éq} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

exprime la constante de vitesse de la réaction de S_{vap} sur Ag dans l'intervalle $20 < \theta < 95,5$°C. Il est peu probable que le mécanisme précédemment suggéré (1) soit différent, mais l'étape régulatrice ne serait pas la même qu'aux températures plus élevées : au lieu du troisième, cela pourrait par exemple être le quatrième chaînon du schéma réactionnel hypothétique

$$S_{8(g)} \rightleftarrows S_{8(ad)}; \quad S_{8(ad)} \rightleftarrows S_{6(ad)} + S_{2(ad)}; \quad S_{2(ad)} + 4\, e^-_{Ag_2S} \rightleftarrows 2\, S^{2-}_{ad};$$
$$4\, Ag^+_{Ag_2S} \rightarrow 4\, Ag^+_{ad}; \ldots$$

Or, comme l'a fait ressortir Barret (5), toute énergie d'activation expérimentale adjoint à l'énergie d'activation vraie de l'étape régulatrice, les enthalpies réactionnelles de celles qui la précèdent. Ici, les caractères *a priori* exothermiques du premier et du troisième chaînon (dont

l'enthalpie n'interviendrait pas à température élevée) expliqueraient la décroissance, quand la température s'élève à partir de 20°C, de la vitesse réactionnelle externe de la sulfuration de l'argent par la vapeur de soufre.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

(1) M. Küçük et G. Valensi, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 1.
(2) *Voir* G. Valensi *in* J. Benard, *Oxydation des métaux*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 195.
(3) N. Barbouth, J. Oudar et J. Cabane, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1029.
(4) G. Fouretier, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 194.
(5) P. Barret, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 225.

Laboratoire d'Électrochimie,
et de Chimie nucléaire
de la Faculté de Chimie d'Istanbul,
Istanbul, Turquie.

CATALYSE. — *Catalyse bifonctionnelle de l'interconversion tautomère des α-pyridones.*
Note (*) de **Olivier Bensaude** et **Jacques-Émile Dubois,** présentée par M. Paul Laffitte.

On montre que l'interconversion tautomère, en milieu non aqueux, de la 6-méthoxy-2-pyridone, fait appel à un transfert de proton concerté. Ce transfert se fait par association, entre le substrat et un catalyseur acidobasique bifonctionnel. Ainsi, en milieu anhydre, l'étape limitante de l'interconversion est la dimérisation contrôlée par la diffusion; en présence d'eau, on observe une compétition entre ce mécanisme et une catalyse bifonctionnelle par l'eau.

It is shown, by the T-Jump relaxation technique, that the tautomeric interconversion of an α-pyridone, 6-methoxy-2-pyridone, undergoes a concerted proton-transfer. This transfer requires an association between the substrate and an acid-base bifunctional catalyst that can be another substrate molecule or an hydroxylated molecule. Thus, in anhydrous media, the interconversion limiting step is a diffusion-controlled dimerization of the substrate; when water is present, competition between this mechanism and a water bifunctional catalysis is observed.

Dans les solutions aqueuses des hétérocycles présentant plusieurs formes tautomères, l'interconversion des différentes formes procède généralement [([1]), ([3])] par deux transferts de proton intermoléculaires successifs *via* l'anion ou le cation commun aux deux tautomères (schéma I). Toutefois pour les α-pyridones s'ajoute la contribution d'un mécanisme non dissociatif ne faisant pas appel à une modification de la charge portée par le substrat.

En milieu non aqueux à part quelques études de RMN ([2]), il n'existe aucune étude cinétique directe du mécanisme d'interconversion tautomère.

$- H^+$ O N OMe $+ H^+$
H N O OMe — H O N OMe
H O H N OMe (+)
$+ H^+$ $- H^+$

Schéma I. — Mécanisme d'interconversion tautomère *via* l'anion ou le cation commun.

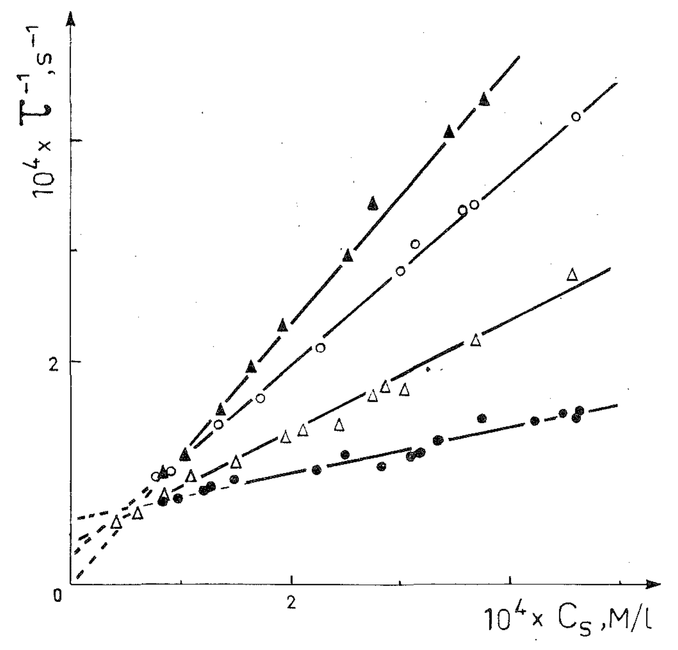
L'équilibre lactime/lactame de la 6-méthoxy-2-pyridone ([4]) se prête bien à une étude cinétique en relaxation par saut de température dans le carbonate de propylène ([5]) rendu conducteur par adjonction de perchlorate de sodium (0,2 M/l). Dans ce solvant la forme lactime et la forme lactame sont en proportions comparables, Les variations de la densité optique des solutions, suivant un échauffement rapide (1°C en 5 μs), sont aisément attribuées à l'interconversion tautomère : ceci peut être démontré en comparant la dépendance de l'amplitude de relaxation à la longueur d'onde avec le spectre différentiel des tautomères [([1 b]), ([3])].

INTERCONVERSION EN MILIEU ANHYDRE (MOINS DE 0,5 POUR-MILLE D'EAU). — L'inverse des temps de relaxation (τ) mesurés varie proportionnellement à la concentration en substrat (C_S) :

(1) $$\tau^{-1} = k_D\,(C_S).$$

L'étape limitante de l'interconversion implique donc une réaction bimoléculaire entre deux molécules de substrat (autocatalyse).

Nous pensons que cette étape fait intervenir un double transfert de proton dans les dimères symétriques pyridone-pyridone ou pyridinol-pyridinol présents en faible proportion : la présence de ces dimères ([6 a]) a été démontrée dans les solutions de ces produits dans les milieux apolaires (où la dimérisation favorise la forme pyridone ([6 b]). Dans les solvants



Interconversion tautomère de la 6-méthoxy-2-pyridone. Variation de l'inverse du temps de relaxation (τ^{-1}) avec la concentration en substrat (C_S) à 10°C dans la carbonate de propylène pour différentes teneurs en eau du solvant : ▲ — moins de 0,05 p. cent; ○ — 2 p. cent; △ — 4 p. cent; ● — 8 p. cent (pourcentages en volume).

polaires aprotiques comme le carbonate de propylène, la constante d'équilibre lactime/lactame de la 6-méthoxy-2-pyridone ne dépend pas de la concentration (10^{-2} à 10^{-6} M), ce qui prouve qu'elle existe surtout sous forme monomère. Dans ces conditions, la faible concentration de dimère est proportionnelle à la concentration totale, ce qui rend compte de la loi cinétique ([1]).

Influence de l'eau. — L'addition d'eau distillée (*x* pour-cent) au milieu réactionnel modifie la loi cinétique. Le temps de relaxation varie toujours avec la concentration de substrat suivant une loi linéaire

$$\tau^{-1} = k_0^x + k_D^x \, (C_S).$$

Il apparaît une ordonnée à l'origine non nulle et la pente diminue par rapport au milieu anhydre (*fig.*).

L'addition d'eau lourde produit un fort effet isotopique sur l'ordonnée à l'origine (k_0^x) et un faible effet sur le terme d'autocatalyse (k_D^x).

MÉCANISME DE L'INTERCONVERSION EN MILIEU ANHYDRE. — Le faible effet isotopique sur le terme d'autocatalyse montre que la rupture des liaisons n'est pas déterminante. La valeur de ce terme en milieu anhydre indique que la diffusion des molécules de substrat pour former un dimère (schéma II) est l'étape limitante.

Schéma II. — Mécanisme d'interconversion tautomère par catalyse bifonctionnelle.

Cette hypothèse est confirmée :

(*a*) par les valeurs des paramètres d'activation : $\Delta H^{\pm} = 4 \pm 0,5$ kcal et $\Delta S^{\pm} = -22 \pm 2$ u. e.

(*b*) par le fait que dans l'acétonitrile on observe $k_D = 5 \pm 2 \,.\, 10^8 \ M^{-1} \,.\, s^{-1}$; or le rapport des viscosités du carbonate de propylène à l'acétonitrile vaut

$$\frac{\eta_{C_4H_6O_3}}{\eta_{CH_3CN}} = 6,8 \text{ à } 25°C.$$

CATALYSE DE L'INTERCONVERSION PAR L'EAU. — Nous pensons que la diminution du terme k_D^x quand x augmente, traduirait le fait que l'eau sature les sites donneurs et accepteurs de liaison H du substrat, ce qui empêcherait la formation des dimères symétriques. En effet, d'après nos mesures statiques ([7]) l'influence de la concentration d'eau sur la position de l'équilibre tautomère des α-pyridones dans les mélanges eau-solvants polaires aprotiques montre que celles-ci s'associent à une molécule d'eau.

On peut justifier par calcul CNDO/2 ([8]) un modèle de solvatation simplifiée par une molécule d'eau : l'atome d'oxygène de l'eau ne change pratiquement pas de position d'un tautomère à l'autre ce qui tendrait à expliquer le rôle de l'eau comme catalyseur d'interconversion qui se traduit par l'augmentation progressive de k_0^x avec la teneur en eau.

Dans l'eau pure ([3]), ce mécanisme correspondrait au mécanisme non dissociatif précédemment observé et dont la contribution ne dépendrait pas de la concentration en substrat. Ce processus n'est pas spécifique à l'eau, mais paraît exister également dans les alcools qui peuvent se comporter comme accepteurs ou donneurs de liaisons hydrogène :

ainsi, le méthanol est un catalyseur efficace puisque dans ce solvant, $\tau^{-1} = 9\,000 \pm 1\,000\ s^{-1}$ à 10°C quelle que soit la concentration en substrat (entre 10^{-3} et 10^{-4} M/l).

En conclusion, l'interconversion tautomère de la 6-méthoxy-2-pyridone procède soit : (*a*) par un mécanisme dissociatif catalysée par les acides et les bases et faisant appel à deux transferts de protons intermoléculaires successifs ([1]) (schéma I); soit : (*b*) par un mécanisme non dissociatif soumis à une catalyse bifonctionnelle impliquant deux transferts de protons concertés (schéma II).

(*) Séance du 7 novembre 1977.

([1]) (*a*) M. Dreyfus, G. Dodin, O. Bensaude et J. E. Dubois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 2369; (*b*) M. Dreyfus, O. Bensaude, G. Dodin et J. E. Dubois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 6338; (*c*) P. Schuster, K. Tortschanoff et H. Winkler, *Z. für Naturforsch*, 31 *c*, 1976, p. 219.

([2]) (*a*) E. Grunwald, C. F. Jumper et S. Meiboom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2047; (*b*) M. L. Roumestant, P. Viallefont, J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Lett.*, 1969, p. 495; (*c*) A. N. Nesmeyanov, E. B. Zavelovich, V. N. Babin, N. S. Kochetkova et E. I. Fedin, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 1461; (*d*) M. T. Chenon, C. Coupry, D. M. Grant et R. J. Pugmire, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 659.

([3]) O. Bensaude, M. Dreyfus, G. Dodin et J. E. Dubois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 4438.

([4]) A. R. Katritzky, F. D. Popp et J. D. Rowe, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 562.

([5]) W. H. Lee, chap. 6, in *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, IV, J. J. Lagowski, éd., Academic Press, London, 1976.

([6]) (*a*) M. H. Krackov, C. M. Lee et H. G. Mautner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 892; (*b*) P. Beak, J. B. Covington, S. G. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 8284.

([7]) O. Bensaude, M. Chevrier et J. E. Dubois (à paraître).

([8]) J. S. Kwiatkowski et B. Szczodrowska, *Chem. Phys.* (soumis à publication).

Laboratoire de Chimie organique physique,
de l'Université Paris VII,
associé au C.N.R.S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Additivité de l'énergie interne, en phase gazeuse, dans la série des alcanes normaux au point d'ébullition normal.* Note (*) de **Marcel-Alain Soulié** et **Jacques Rey**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'énergie interne d'un gaz à basse pression a pour expression $\Delta U = PT\ dB/dT$. Nous avons supposé et vérifié que ΔU peut être estimé à la pression normale, en fonction du nombre d'atomes de carbones (n) dans la série des alcanes normaux. La précision est excellente, que dB/dT soit la valeur expérimentale ou la valeur calculée par une équation empirique.

Internal energy of a gas considered under a low pressure can be noted $\Delta U = PT\ dB/dT$. *We have supposed and verified that* ΔU *may be estimated for the whole serie of n alcanes, at the normal pressure, depending the carbon atoms number* (n). *A quite good correspondance is got. Average error, according to calculate values is* 0,5 *p. cent. By using an empirical relation to calculate the ratio* dB/dT *the average errors are about* 0,7 *and* 0,4 *p. cent.*

INTRODUCTION. — Certains auteurs [([1]) à ([4])] ont essayé de relier l'enthalpie de vaporisation d'un composé à sa structure, celle-ci intervient par l'intermédiaire du parachor [([1]), ([2])] ou du lioparachor [([3]), ([4])]. Ces différentes méthodes permettent l'estimation de cette grandeur thermodynamique par une somme d'incréments attribués aux différents atomes constituant la molécule. La précision est défectueuse en raison de l'importance et de la complexité des interactions à l'état liquide. Il existe un pseudo changement d'état beaucoup moins énergétique : c'est le passage du gaz réel au gaz parfait. La différence d'énergie entre ces deux états est appelée énergie de configuration ou énergie interne d'un gaz. Pour les basses et moyennes pressions l'expression de cette énergie interne est

$$\Delta U = PT\ dB/dT. \quad (1)$$

Cette variation d'énergie peut être mesurée ou calculée (d'une manière approchée) à l'aide d'une des nombreuses équations empiriques donnant B en fonction de T. Nous avons pensé qu'il pouvait exister à pression identique une relation entre l'énergie interne d'un gaz et sa structure, dans le cas où il n'y a pas de fortes interactions en phase vapeur. En d'autres termes ΔU pouvait s'estimer par une somme d'incréments attribués à des atomes ou à des groupements d'atomes constituant la molécule. Nous avons utilisé la série des alcanes normaux pour vérifier notre hypothèse. Nous comparerons soit les valeurs des ΔU obtenues expérimentalement, soit les valeurs des ΔU obtenues en calculant dB/dT par l'une des équations empiriques étudiées par Polak ([5]). La comparaison des dB/dT expérimentaux et calculés diffèrent parfois sensiblement, pour éviter l'ambiguïté entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées nous noterons ΔU^{emp} l'énergie interne dont le dB/dT est calculé par la formule empirique d'Haggenmacher ([8]) et ΔE^{emp} quand on utilise la formule de Berthelot ([10]).

ADDITIVITÉ DE L'ÉNERGIE INTERNE EXPÉRIMENTALE DANS LA SÉRIE DES ALCANES NORMAUX. — Pour les points d'ébullition normaux et les constantes critiques nous avons utilisé les valeurs recueillies par R. R. Dreisbach ([6]). Les valeurs expérimentales du second coefficient du viriel des alcanes normaux ont été mesurées par McGlashan et Potter ([8]) jusqu'à l'octane inclus. Les valeurs expérimentales sont reliées à l'aide d'une expression qui permet l'extrapolation aux homologues supérieurs

$$B/V_c = 0{,}43 - 0{,}886\ T_r - 0{,}694\ T_r^2 - 0{,}0375\,(n-1)/T_r^{4,5}, \quad (2)$$

T_r est la température absolue réduite; V_c, le volume critique; n, le nombre d'atomes de carbone contenus dans l'alcane.

Nous avons effectué deux regressions polynominales sur les valeurs expérimentales de ΔU, respectivement d'ordre 1 ($\Delta U(1)$) et d'ordre 2 ($\Delta U(2)$). On obtient :

(3) $$\Delta U(1) = -12{,}55 + 16{,}39,$$

(4) $$\Delta U(2) = -2{,}755 + 12{,}87\,n + 0{,}2511\,n^2.$$

Les valeurs de ΔU, $\Delta U(1)$ et $\Delta U(2)$ sont contenus dans le tableau I. L'erreur moyenne sur $\Delta U(1)$ est égale à 2,2 p. cent et celle de $\Delta U(2)$ à 0,5 p. cent.

TABLEAU I

Additivité de l'énergie interne des alcanes normaux au point d'ébullition normal

Composés	ΔU (cal.mol⁻¹)	ΔU(1) (cal.mol⁻¹)	(p. cent)	ΔU(2) (cal.mol⁻¹)	(p. cent)
Éthane	24,7	20,2	18	24,0	2,7
Propane	37,7	36,6	2,8	38,1	1,2
Butane	52,8	53,0	1,2	52,8	0,7
Pentane	67,5	69,4	2,7	67,9	0,8
Hexane	83,6	85,8	2,6	83,6	0
Heptane	99,7	102,2	2,5	99,7	0
Octane	116,8	118,6	1,4	116,3	0,4
Nonane	133,4	134,9	1,1	133,4	0
Décane	151,1	151,2	0,1	150,8	0,1
Undécane	169,2	167,7	1,2	169,2	0
Dodécane	187,4	184,1	1,7	187,9	0,2

ADDITIVITÉ DE L'ÉNERGIE INTERNE CALCULÉE DANS LA SÉRIE DES ALCANES NORMAUX. — L'énergie interne expérimentale peut donc être estimée avec une excellente précision cependant elle présente peu d'intérêt sur le plan pratique, par contre si l'on calcule dB/dT par une formule empirique on introduit dans l'expression de l'énergie interne des données physiques difficilement accessibles à l'expérience comme les constantes critiques. Dans ce cas on peut estimer l'une de ces grandeurs (de préférence celle qui est la plus difficile à atteindre expérimentalement). Il est donc nécessaire de vérifier qu'il y a également additivité dans la série des alcanes normaux et toujours pour le point d'ébullition normal. Il nous faut d'abord choisir deux équations empiriques simples, c'est-à-dire introduisant un minimum de paramètres tout en donnant de bons résultats au point d'ébullition normal, la première de ces équations introduit T_c et P_c comme paramètres c'est l'équation d'Haggenmacher ([8]) adaptée par Polak ([5]) :

(5) $$BP_c/RT_c = -1/2\,T_r^2.$$

L'expression de l'énergie interne est donc

(6) $$\Delta U^{emp} = RT_c^3/P_c\,T_b^2.$$

Les valeurs des ΔU^{emp} sont consignées dans le tableau II ainsi que les valeurs estimées par $\Delta U^{emp}(1)$ et $\Delta U^{emp}(2)$ qui correspondant aux regressions polynominales (respectivement d'ordre 1 et 2) en fonction du nombre d'atomes (n) de carbone dans l'alcane

(7) $$\Delta U^{emp}(1) = 15{,}234 + 9{,}815\, n,$$

(8) $$\Delta U^{emp}(2) = 14{,}626 + 10{,}007\, n - 0{,}015\, n^2.$$

Les erreurs moyennes sont cette fois, à peu près équivalentes : 0,6 p. cent pour $\Delta U^{emp}(1)$ et 0,7 p. cent pour $\Delta U^{emp}(2)$. Il est possible dans le cas de certaines équations ([9]) dont celle de Berthelot ([10]), d'introduire comme paramètres T_c et V_c, ce qui donne

(9) $$B/V_c = 0{,}25\,(1 - 6/T_r^2).$$

Tableau II

Additivité de ΔU^{emp} des alcanes normaux au point d'ébullition normal

Composés	ΔU^{emp} (cal . mol^{-1}	$\Delta U^{emp}(1)$ (cal . mol^{-1}	(p. cent)	$\Delta U^{emp}(2)$ (cal . mol^{-1})	(p. cent)
Éthane	34,5	34,8	1	34,6	0,3
Propane	44,9	44,7	0,4	44,5	0,9
Butane	54,8	54,5	0,6	54,3	0,8
Pentane	64,7	64,3	0,6	64,1	0,8
Hexane	74,5	74,1	0,5	73,9	0,7
Heptane	84,0	83,9	0,1	83,7	0,4
Octane	93,6	93,7	0,1	93,4	0,2
Nonane	102,6	103,6	0,9	103,1	0,5
Décane	113,4	113,4	0,0	112,7	0,6
Undécane	123,4	120,1	0,7	122,4	0,9
Dodécane	132,8	129,7	1,4	131,8	0,8

Pour éviter toute confusion avec l'énergie interne calculée pour la formule (7), nous noterons l'énergie interne calculée à partir de la formule de Berthelot : ΔE^{emp}. L'expression de l'énergie interne au point d'ébullition normal est :

(10) $$\Delta E^{emp} = 0{,}0726\ V_c\, T_c^3/T_b^3.$$

Comme la formule (6) nous avons vérifié sur la série des alcanes normaux, qu'il y a bien corrélation entre l'énergie interne et le nombre d'atomes de carbone. Les résultats sont consignés dans le tableau III :

Tableau III

Additivité de ΔE^{emp} dans la série des alcanes normaux au point d'ébullition normal

Composés	ΔE^{emp} (cal . mol^{-1})	$\Delta E^{emp}(1)$ (cal . mol^{-1})	(p. cent)	$\Delta E^{emp}(2)$ (cal . mol^{-1})	(p. cent)
Éthane	29,4	30,5	3,9	29,4	0
Propane	37,2	37,4	0,7	37,3	0,2
Butane	45,0	44,3	1,5	44,8	0,4
Pentane	52,0	51,2	1,6	52,0	0,0
Hexane	58,8	58,0	1,3	58,9	0,1
Heptane	65,4	64,9	0,7	65,1	0,1
Octane	71,7	71,8	0,1	71,6	0,0
Nonane	77,5	78,7	1,5	77,5	0,0

$$\Delta E^{emp}(1) = 16{,}845 + 6{,}874\,n, \tag{11}$$

$$\Delta E^{emp}(2) = 12{,}675 + 8{,}710\,n - 0{,}1668\,n^2. \tag{12}$$

Les erreurs moyennes sont respectivement de 1,4 p. cent pour (11) et de 0,1 p. cent pour (12). La corrélation entre l'énergie interne est donc indépendante de l'équation utilisée et des paramètres impliqués dans ces équations.

CONCLUSION. — Nous avons montré que l'énergie interne des alcanes normaux pouvait être estimée avec une excellente précision, au point d'ébullition normal. L'énergie interne d'un gaz présente peu d'intérêt car elle est impliquée dans peu de relations et surtout son influence quantitative sur le calcul de certaines grandeurs thermodynamiques est faible, parfois négligeable, souvent négligée.

Une valorisation possible de la valeur estimée de l'énergie interne est l'estimation d'une des grandeurs physiques introduites dans les formules (5) et (9). La méthode devient très intéressante si elle peut être étendue à l'ensemble des composés organiques, c'est-à-dire si la contribution d'un atome ou d'un groupement d'atomes est indépendante de la nature de la molécule dans laquelle ils sont impliqués.

(*) Séance du 14 novembre 1977.

(1) J. C. CHU, M. DMYTRYSZYN, J. J. MODER et R. L. OVERBECK, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 131.
(2) S. T. BOWDEN et W. J. JONDES, *Phil. Mag.*, 39, 1948, p. 155.
(3) G. NARSHIMHAM, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2238.
(4) F. J. WRIGHT, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 784.
(5) J. POLAK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 31, 1966, p. 1483.
(6) R. R. DREISBACH, *Physical Properties of Chemical Compounds*, I, Advance in Chemistry, Series A.C.S., Publications 1955.
(7) McGLASHAN et D. J. B. POTTER, *Proc. Roy. Soc.*, A 267, 1962, p. 478.
(8) J. E. HAGGENMACHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1633.
(9) TAYLOR et GLASSTONE, *A Treatise on Physical Chemistry*, II, 3e éd., Van Nostrand, p. 201.
(10) D. BERTHELOT, *Trav. Bur. Int. Poids Mes.*, 13, 1907, p. 113.

Université de Provence,
U.E.R. de Chimie,
Laboratoire de Chimie générale,
3, place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 3.

ÉLECTROCHIMIE. — *Nature de l'ion complexe formé par dissolution du chlorure de chrome* III *hexahydraté dans le* N, N-*diméthylformamide.* Note (*) de **Michel Perrin** et **Pierre Martinet,** présentée par M. Georges Champetier.

Plusieurs ions complexes peuvent se former lors de la mise en solution dans le N, N-diméthylformamide de $CrCl_3$, 6 H_2O. Une étude par voltammétrie à balayage linéaire en tension et par spectroscopie d'absorption dans le visible permet de montrer la présence de l'ion $[Cr(DMF)_4Cl_2]^+$.

Many complex ions may be present in a solution of $CrCl_3$, 6 H_2O *in* N, N-*dimethylformamide. Visible absorption spectra and linear sweep voltammetry are used to characterize* $[Cr(DMF)_4Cl_2]^+$ *ion.*

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la réduction sur électrode de mercure d'un sel de type CrX_3, 6 H_2O (X=Cl, Br, ClO_4) en solution dans le N, N-diméthylformamide (DMF).

Le spectre d'absorption dans le visible d'une solution de $CrBr_3$, 6 H_2O dans le DMF présente deux maximums d'absorption situés à 639 et 449 nm. Les valeurs de ces longueurs d'onde sont identiques à celles observées par Lo et Swaddle lors de leur étude de l'ion $[Cr(DMF)_5Br]^{2+}$ ([2]). Ceci nous a alors amenés à conclure que la dissolution de $CrBr_3$, 6 H_2O dans le DMF entraîne la formation de l'ion $[Cr(DMF)_5Br]^{2+}$. Par analogie nous avions supposé que pour $CrCl_3$, 6 H_2O le complexe formé était de même nature.

Une étude par spectroscopie d'absorption dans le visible montre que le chlorure de chrome III hexahydraté, mis en solution dans le DMF, présente deux maximums d'absorption dont un est situé à 468 nm. Cette longueur d'onde est différente de celle observée par Lo et Swaddle lors de leur étude de l'ion $[Cr(DMF)_5Cl]^{2+}$ dans le même milieu ([2]). Le maximum qu'ils obtiennent est à 445 nm, soit à une longueur d'onde de 23 nm inférieure à celle que nous observons. Ceci nous a conduits à envisager la formation possible d'un ion complexe autre que $[Cr(DMF)_5Cl]^{2+}$.

La réaction qui accompagne la dissolution de $CrCl_3$, 6 H_2O dans le DMF peut être envisagée principalement suivant les deux voies (A) et (B) :

$$CrCl_3, 6\ H_2O \xrightarrow{DMF} [Cr(DMF)_5Cl]^{2+} + 2\ Cl^- + 6\ H_2O, \qquad (A)$$

$$CrCl_3, 6\ H_2O \xrightarrow{DMF} [Cr(DMF)_4Cl_2]^{+} + Cl^- + 6\ H_2O. \qquad (B)$$

Nous avons pu montrer, par spectroscopie d'absorption infrarouge, qu'effectivement l'eau ne fait plus partie de la sphère interne de complexation du chrome après mise en solution de ce sel dans le DMF ([3]).

Suivant le type de réaction A ou B envisagée, on remarque que la concentration en ions chlorure libres sera différente. Le rapport $[Cl^- libre]/[CrCl_3, 6\ H_2O]$ doit être de 1 pour la réaction B et de 2 pour la réaction A. Nous avons donc cherché à doser les ions chlorure libres dans le milieu. Ceci a été réalisé par oxydation électrochimique de ces ions sur électrode de platine suivant la réaction

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-.$$

La figure 1 montre les courbes voltammétriques obtenues lors de l'établissement d'une courbe d'étalonnage (*fig.* 2) avec le chlorure de lithium ou le chlorure de tétraéthylammonium et celle présentée par une solution 5.10^{-3} M en $CrCl_3$, 6 H_2O. On peut noter sur ces voltammogrammes que le potentiel d'oxydation de l'ion chlorure est indépendant de la nature du cation qui l'accompagne. Prue et Sherrington ([4]) indiquent la valeur $2,9.10^{-2}$ mol.l^{-1} comme constante de dissociation de LiCl dans le DMF. Ceci équivaut pour une solution 5.10^{-3} M à la présence de $4,35.10^{-3}$ mole de chlorure libre par litre. Une erreur maximale de 13 % serait ainsi introduite dans notre analyse en considérant que l'équilibre

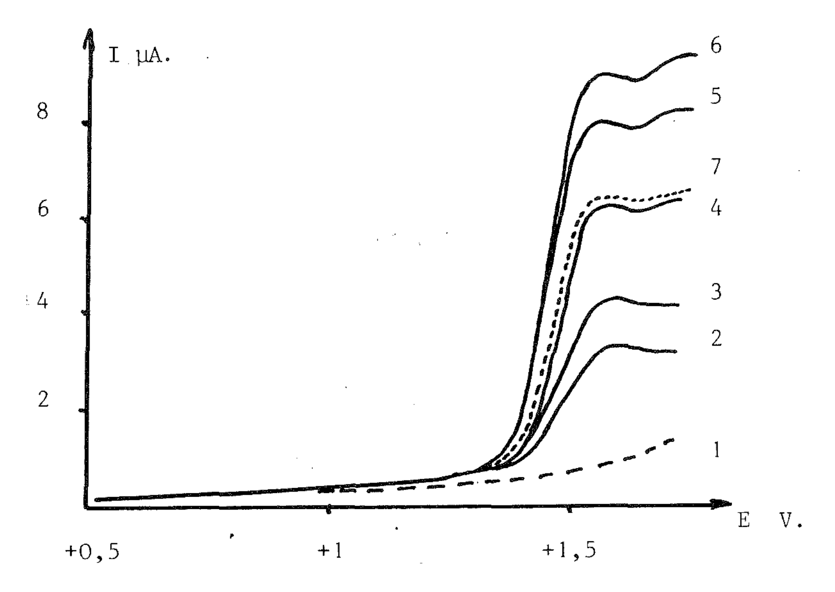


Fig. 1. — Oxydation de l'ion Cl^- sur électrode à disque de platine (∅ = 1 mm); électrolyte, Et_4NBF_4 0,2 M (DMF); vitesse de balayage, 0,1 V . s^{-1}; électrode de référence : $Ag/AgI/Bu_4NI$ 0,1 M (DMF); concentration en LiCl : (1), 0; (2), 2.10^{-3} M; (3), $2,9.10^{-3}$ M; (4), $4,75.10^{-3}$ M; (5), $6,5.10^{-3}$ M; (6), $7,4.10^{-3}$ M; concentration en $CrCl_3$, 6 H_2O : (7), 5.10^{-3} M.

$$LiCl \rightleftarrows Li^+ + Cl^-$$

ne soit pas déplacé vers la droite lors de l'oxydation des ions Cl^-, ce qui n'est certainement pas le cas. Les résultats obtenus seront donc significatifs.

L'analyse d'une solution 5.10^{-3} M en $CrCl_3$, 6 H_2O nous a permis de déterminer le rapport $[Cl^-libre]/[CrCl_3, 6\ H_2O]$ comme égal à 1,07. Ceci montre que la réaction qui résulte de la dissolution de $CrCl_3$, 6 H_2O dans le DMF doit être :

$$CrCl_3,\ 6\ H_2O \xrightarrow{DMF} [Cr(DMF)_4Cl_2]^+ + Cl^- + 6\ H_2O.$$

L'ion formé ayant un maximum d'absorption dans le DMF situé à 468 nm serait donc $[Cr(DMF)_4Cl_2]^+$. Cet ion semble seul présent dans la solution car les courbes voltammétriques ne montrent qu'un seul pic de réduction.

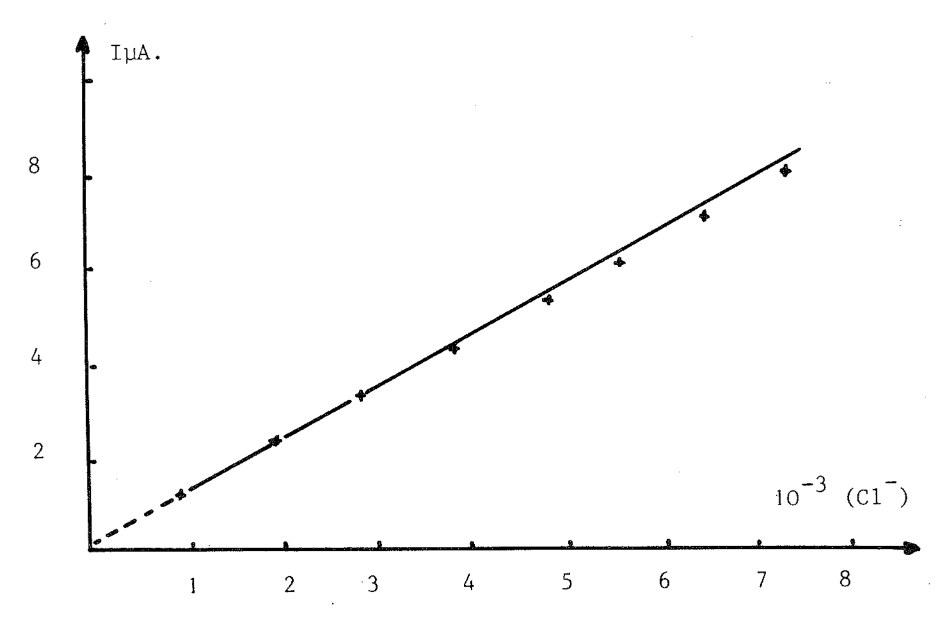


Fig. 2. — Évolution de l'intensité du courant de pic d'oxydation de l'ion Cl^- (LiCl) sur électrode à disque de platine (∅ = 1 mm) en fonction de la concentration; électrolyte, Et_4NBF_4 0,2 M (DMF); vitesse de balayage : 0,1 V . s^{-1}.

Cette méthode a été appliquée à une solution obtenue par dissolution de bromure de chrome hexahydraté dans le DMF. Dans ce cas le rapport [Br^- libre]/[$CrBr_3$, 6 H_2O] est égal à 1,9 confirmant ainsi les résultats que la spectroscopie d'absorption dans le visible laissait prévoir. La dissolution de $CrBr_3$, 6 H_2O dans le DMF se fait donc bien suivant la réaction

$$CrBr_3, 6\,H_2O \xrightarrow{DMF} [Cr(DMF)_5Br]^{2+} + 2\,Br^- + 6\,H_2O.$$

Si nous considérons l'équilibre (C) :

(C) $[Cr(DMF)_4X_2]^+ + DMF \rightleftarrows [Cr(DMF)_5X]^{2+} + X^-$ (X = Cl ou Br),

l'oxydation de l'espèce X^- en X_2 risque d'entraîner le déplacement de cet équilibre vers la droite. Ceci pourrait fausser les résultats ci-dessus en provoquant une concentration excédentaire en ions X^- libres. Nous avons vérifié, par variation de la vitesse de balayage dans la réaction d'électro-oxydation des ions X^- apportés par les sels de chrome III, que cette réaction ne présentait aucun caractère cinétique dans le cas du bromure de chrome, et seulement un caractère cinétique très faible dans le cas du chlorure de chrome.

Ceci apporte un argument supplémentaire pour considérer que l'ion formé par dissolution de $CrCl_3$, 6 H_2O dans le DMF est $[Cr(DMF)_4Cl_2]^+$. Le complexe $[Cr(DMF)_6]^{3+}$ présente un maximum d'absorption dans le visible situé à 422 nm ([2]). Nous pouvons donc constater que les complexes chlorés du chrome III dans le DMF présentent le même effet bathochrome que celui observé par Elving et Zemel pour les différents complexes aqueux du chlorure de chrome III ([5]).

(*) Séance du 14 novembre 1977.

(¹) P. POUILLEN, M. PERRIN et P. MARTINET, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 955.
(²) S. T. D. LO et T. W. SWADDLE, *Inorg. Chem.*, 15, n° 8, 1976, p. 1881.
(³) M. PERRIN, P. POUILLEN, G. MOUSSET et P. MARTINET, Publication en cours.
(⁴) J. E. PRUE et P. J. SERRINGTON, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1795.
(⁵) P. J. ELVING et B. ZEMEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1281.

Laboratoire Électrochimie organique,
U.E.R. Sciences, Clermont-Ferrand,
E.R.A. C.N.R.S. n° 548,
B.P. n° 45,
63170 *Aubière.*

SPECTROCHIMIE. – *Spectres vibrationnels de l'éthylène et de l'acétylène adsorbés sur* Ni(111) *obtenus par réflexion inélastique des électrons de faible énergie.* Note (*) de **Jean-Claude Bertolini, Jean Massardier** et **Gisèle Dalmai-Imelik,** présentée par M. Paul Laffitte.

La spectroscopie vibrationnelle met en évidence, sur une face (111) de nickel, un résidu hydrocarboné identique après adsorption à 25°C de C_2H_4 ou de C_2H_2 (faible exposition). L'espèce C_2H_2 adsorbée présente une hybridation du carbone proche de sp^3 impliquant des liaisons σ et π avec la surface.

Pour de plus fortes expositions à l'acétylène apparaissent des espèces différentes et l'on observe notamment la présence de benzène adsorbé.

Vibrational spectroscopy shows the presence, on the (111) *face of nickel, of the same hydrocarbon residue after adsorption at room temperature of either* C_2H_4 *or* C_2H_2 *(low exposure). The* C_2H_2 *adsorbed species presents a carbon hybridization near to* sp^3, *implying* σ *and* π *bonds with the surface.*

At higher exposures with acetylene, different species are formed and more specially adsorbed benzene can be observed.

La compréhension des mécanismes des réactions catalytiques concernant les hydrocarbures (hydrogénation, hydrogénolyse) nécessite une bonne connaissance de la structure et des liaisons avec le substrat des espèces adsorbées. Ces espèces peuvent être différentes suivant la structure géométrique de la surface du métal. L'emploi d'échantillons monocristallins présentant des plans bien définis à la surface peut permettre de mettre en évidence l'influence de sites cristallographiques particuliers sur l'adsorption de différents réactifs.

Le présent travail est relatif à l'étude de l'adsorption de l'éthylène et de l'acétylène sur la face (111) du nickel. Leur adsorption a été étudiée par spectroscopie vibrationnelle en utilisant la réflexion inélastique des électrons de faible énergie couplée avec des mesures de désorption thermique.

La réflexion inélastique des électrons de faible énergie permet de préciser la nature des espèces chimisorbées par la mise en évidence de « pics de pertes » à des énergies (par rapport au pic élastique) caractéristiques des fréquences des différents modes de vibration des molécules adsorbées. Par ailleurs, la section efficace d'interaction électron-dipoles vibrants dépendant de la composante perpendiculaire à la surface du moment dipolaire dynamique ([1]) des informations structurales relatives à l'orientation des vibrateurs peuvent être déduites.

La face monocristalline de Ni(111) (orientation $\pm 0,5°$) est coupée à partir de barreaux fournis par « Cristal Tec ». La surface propre est obtenue après plusieurs cycles de recuits et bombardements ioniques. L'appareillage ultra-vide dans lequel ont été conduites les expériences est largement décrit par ailleurs ([2]). Les gaz de haute pureté ($>99,99$ p. cent) sont introduits dans la chambre d'expérience à des pressions comprises entre 5.10^{-9} et 10^{-7} Torr. La résolution de l'appareil de réflexion inélastique des électrons de faible énergie est égale, comme mesurée par la largeur à mi-hauteur du pic élastique, à 10 meV.

Après une faible exposition à l'acétylène ($<1,5$ L) de l'échantillon maintenu à température ambiante, le spectre de désorption thermique (masse 2) présente un pic vers 130°C dû à la déshydrogénation de l'espèce hydrocarbonée adsorbée. En présence d'éthylène adsorbé, deux pics de désorption thermique sont observés, l'un vers 130°C très comparable à celui obtenu avec C_2H_2 et l'autre vers 95°C comme observé après adsorption d'hydrogène seul; les quantités d'hydrogène respectivement désorbées sous les pics à 130 et 95°C sont

comparables. Ces différents résultats suggèrent que C_2H_4 est adsorbé avec déshydrogénation et formation d'espèces adsorbées du type C_2H_2.

Les spectres vibrationnels obtenus après adsorption de C_2H_4 ou de C_2H_2 à faible exposition confirment cette hypothèse. En effet, l'adsorption d'éthylène à température ambiante entraîne l'apparition de pics à 39, 60, 85, 106, 151 et 365 meV (*fig.* 1) pour toute

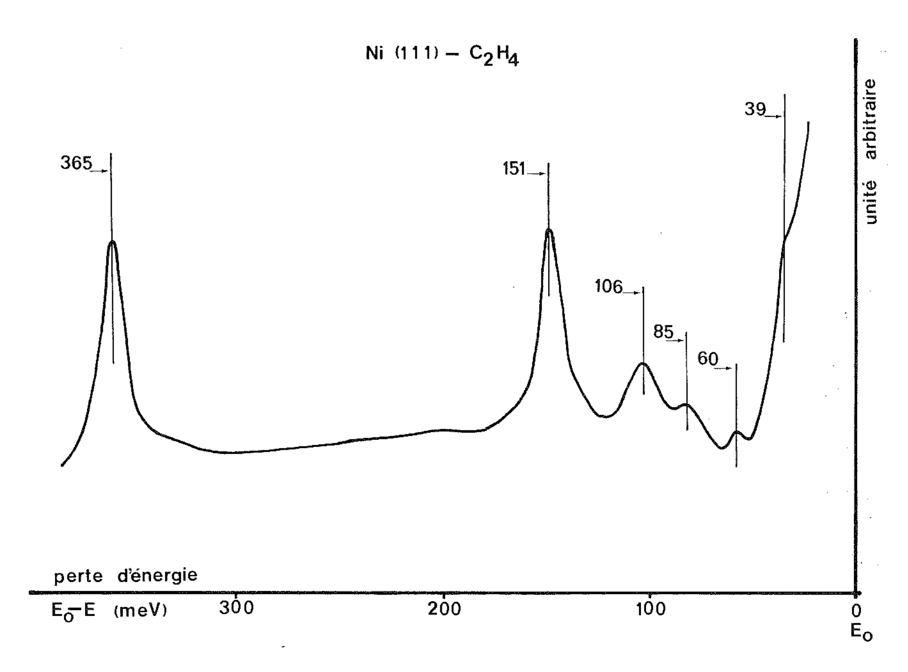


Fig. 1. — Spectre de vibrations de C_2H_4 adsorbé sur Ni(111).

exposition comprise entre 2 et 20 L. Ce spectre reste stable pendant plusieurs heures après pompage de la phase gazeuse. Une exposition très courte à l'acétylène ($<1,5$ L) conduit à l'apparition d'un spectre vibrationnel tout à fait semblable (*fig.* 2 *a*).

Après adsorption de produits deutériés (C_2D_4, C_2D_2), les pics principaux situés à 365 et 151 meV sont déplacés respectivement à 274 et 147 meV. Le pic à 365 meV (274 meV) est attribué à l'excitation d'une vibration de valence ν_{C-H} (ν_{C-D}) alors que le pic à 151 meV, peu influencé par le remplacement de l'hydrogène par le deutérium, est vraisemblablement lié à l'excitation de la vibration de valence ν_{C-C}. Étant donné la faible influence de la masse du coordinat (H ou D) sur l'énergie de vibration ν_{C-C}, on peut calculer directement la constante de force f_{C-C} estimée à 5,25 mdynes/Å. La comparaison de cette valeur avec les valeurs calculées dans les molécules gazeuses ayant différents états d'hybridation du carbone [3] (C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6) permet d'estimer l'ordre de liaison carbone-carbone $n \simeq 1,15$. L'énergie de vibration ν_{C-H} (365 meV) est en bon accord avec les valeurs observées (entre 355 et 375 meV) dans les molécules gazeuses ayant une hybridation sp^3 du carbone [3]. L'ordre de liaison ($n=1,15$) implique la mise en jeu de deux liaisons σ et une liaison π avec le métal.

Compte tenu des résultats de spectroscopie vibrationnelle et de désorption thermique relatifs à l'adsorption à 25°C sur Ni(111) de C_2H_4 ou C_2H_2 (à faible exposition), il peut être raisonnablement conclu que l'espèce hydrocarbonée adsorbée est la même dans l'un et l'autre cas; l'adsorption d'éthvlène se fait avec déshydrogénation en $C_2H_{2\,ads} + 2\,H_{ads}$.

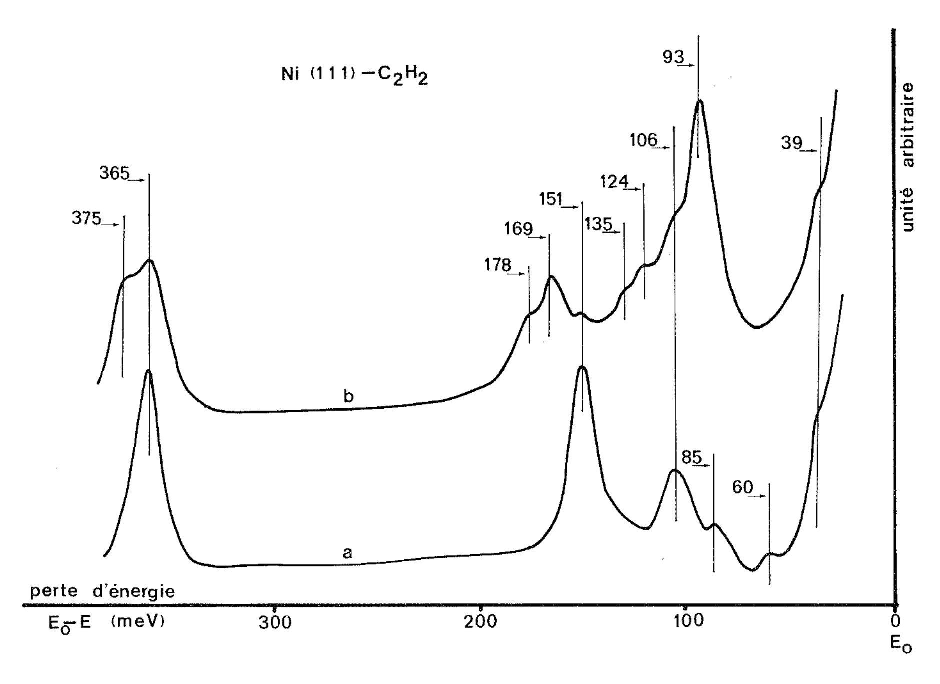


Fig. 2. — Spectres de vibrations de C_2H_2 adsorbé sur Ni(111) : (*a*) exposition 0,75 L; (*b*) exposition 10 L.

A plus forte exposition en présence d'acétylène, une modification complète du spectre de vibration est observée (*fig.* 2 *b*). Le spectre est très complexe et peut être interprété de plusieurs façons. Cependant, un flash à 120°C entraîne la disparition des pics à 365 et 169 meV et le spectre de vibration est identique à celui obtenu sur une surface précouverte de benzène ayant subi le même traitement thermique. De plus, par mise en contact de catalyseurs Ni/SiO_2 orientés [présentant des faces (111) à la surface] [4] avec de l'acétylène, le principal produit de réaction, à côté de l'acétylène non transformé, est le benzène. Du fait que les pics à 375, 178, 135, 106, 95 et sensiblement 40 meV sont en position et en intensités relatives identiques à ceux observés après adsorption de C_6H_6 [5], on peut alors raisonnablement attribuer cette partie du spectre à la présence de benzène adsorbé.

Les autres pics observés (365, 151, 124 et 169 meV) sont dus à la présence d'espèces hydrocarbonées vraisemblablement autohydrogénées.

(*) Séance du 14 novembre 1977.

(1) E. Evans et D. L. Mills, *Phys. Rev.*, B, 5, 1972, p. 4126.

(2) J. C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik et J. Rousseau, *J. Micros. et Spectros. élec.* (sous presse).

(3) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand, Princeton, 1945.

(4) G. DALMAI-IMELIK, C. LECLERCQ et A. MAUBERT-MUGUET, *J. Solid State Chem.*, 16, 1976, p. 129.

(5) J. C. BERTOLINI, G. DALMAI-IMELIK et J. ROUSSEAU, *Surf. Sc.*, 67, 1977, p. 478.

Institut de Recherches
sur la Catalyse,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex.*

SPECTROCHIMIE. — *Une relation entre fréquences Raman de résonance et rayon du cœur de cycle des métalloporphyrines.* Note (*) de **Pham V. Huong** et **Jean-Claude Pommier**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les spectres Raman de résonance de la dichloro-stannyltétraphényl-porphyrine (Cl_2SnTPP) ont été enregistrés pour la première fois à l'état solide et en solution dans divers solvants organiques.

La comparaison entre les fréquences Raman de résonance caractéristiques et la géométrie des métalloporphyrines suggère la relation empirique suivante :

$$R_{C_t \ldots N} = 4.860 - 0.0018\, \nu_a$$

donnant le rayon du cœur de cycle porphyrine (distance, en angströms, entre le centre et les atomes d'azote) à partir d'une vibration Raman de résonance (A_{2g}) (cm^{-1}) du macrocycle.

The resonance Raman spectra of tetraphenyl-porphinato-tin (IV) *is recorded for the first time in its solid state and in solution in various organic solvents.*

The comparison between characteristic resonance Raman frequencies and the geometry of metalloporphyrins suggests the following empirical relation.

$$R_{C_t \ldots N} = 4{,}860 - 0{,}0018\, \nu_a$$

giving the radius of the porphinato-core (distance, in angströms, between the center and the nitrogen atoms) from a resonance Raman vibration (A_{2g}), (cm^{-1}) *of the macrocycle.*

Ces toutes dernières années, on assiste à un intérêt croissant dans la recherche d'une corrélation entre les spectres Raman et les structures des métalloporphyrines [(1),-(4)]. Ces composés possèdent une couronne porphyrine de dimensions variables selon la nature du métal.

Le tétraphényl-porphinato-dichloro-étain IV (Cl_2SnTPP) a l'avantage de présenter le plus gros cycle parmi toutes les métalloporphyrines dont on connaît la structure [(5)-(7)]. Nous allons présenter le spectre Raman de résonance de ce composé. L'analyse des résultats obtenus et la comparaison avec ceux connus antérieurement vont nous permettre de mettre en équation une corrélation empirique, déjà ébauchée récemment par Yu et Felton (4), entre des fréquences Raman de résonance et le rayon du cœur de cycle porphyrine.

Spectre Raman de résonance de Cl_2SnTPP. — Le spectre Raman de résonance de la Cl_2SnTPP a été obtenu en excitant la molécule avec des raies laser dont la longueur d'onde est proche de celles des zones d'absorption électronique du produit (*fig.* 1). Notons que les bandes α et β de Cl_2SnTPP se situent respectivement à 602 et 562 nm alors que la bande Soret apparaît à 428 nm. Des bandes vibroniques de hautes énergies sont aussi visibles à 523 et à 492 nm.

Les spectres Raman de résonance des solutions ont été enregistrés avec une cuve tournant à 2 000 tr/mn [(8), (9)], montée sur un spectromètre Raman « Coderg T 800 », triple monochromateur, équipé d'une source laser argon ionisé « Spectra-Physics », modèle 171. Le spectre vibrationnel présenté (*fig.* 2) a été obtenu avec une concentration de l'ordre de 10^{-6} mole/l, concentration rarement atteinte en spectrométrie vibrationnelle.

Les échantillons solides ont été examinés (*fig.* 3) par dispersion de Cl_2SnTPP (1/100 en poids) dans du bromure de potassium comprimé en couronne sur un support tournant (9). Cette technique inhibe efficacement la fluorescence.

UNE RELATION ENTRE FRÉQUENCE RAMAN ET RAYON DU CŒUR DE CYCLE PORPHYRINE. — Nous nous intéresserons seulement aux deux bandes de hautes fréquences. Celle située à 1 598 cm^{-1} dans le spectre du solide est de symétrie B_g (ν_b) dans une structure D_{4h}; l'autre à 1 534 cm^{-1} est de symétrie A_{2g} (ν_a). Cette dernière présente une polarisation dite anormale lorsqu'on éclaire les solutions liquides avec une longueur d'onde voisine de celle des bandes d'absorption électronique α et β.

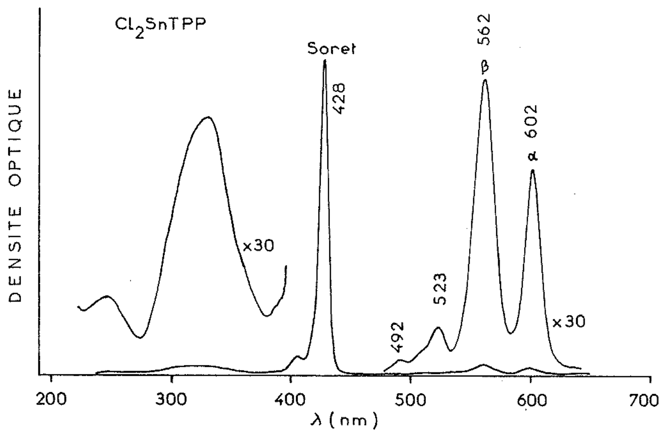


Fig. 1. — Spectre d'absorption ultraviolet et visible de la dichlorostannyl-tétraphényl-porphyrine en solution dans le dichlorométhane.

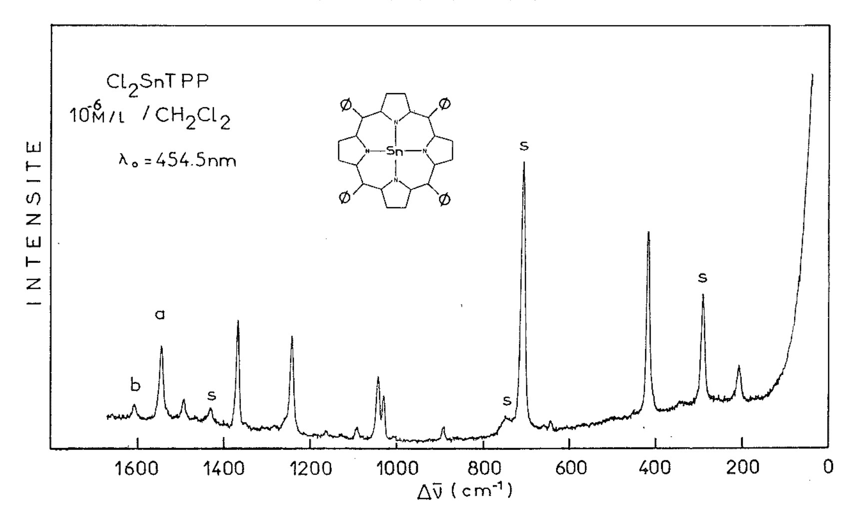


Fig. 2. — Spectre Raman de résonance de la dichlorostannyl-tétraphényl-porphyrine en solution dans le dichlorométhane (S désigne le solvant).

Ces fréquences sont les plus basses si on les compare aux mêmes vibrations connues pour d'autres métalloporphyrines [(1) à (4)]. Ceci correspond bien à ce que nous attendions, sachant que le cycle porphyrine du composé stannique est le plus gros des cycles métalloporphyrines connus.

Avec ces valeurs extrêmes, nous sommes tentés de porter sur un graphique, les fréquences $\nu_a(A_{2g})$ et $\nu_b(B_g)$ en fonction des rayons C_t-N du cœur de cycle porphyrine

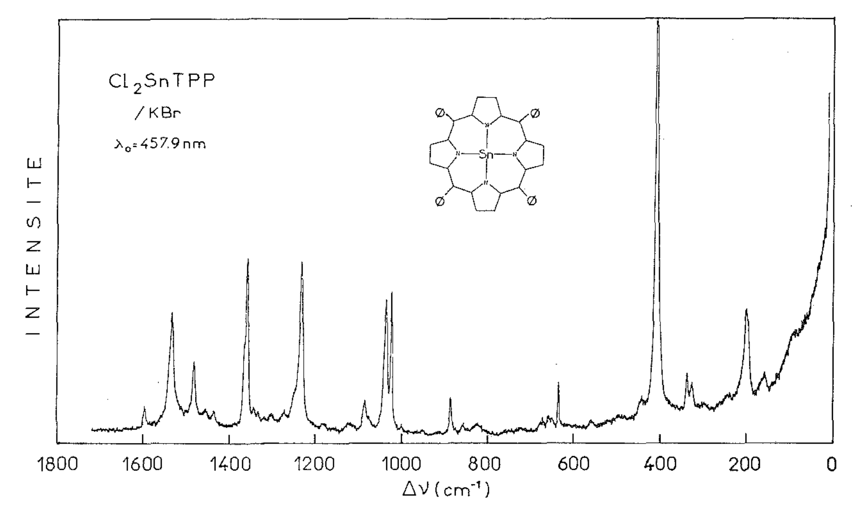


Fig. 3. — Spectre Raman de résonance de la dichlorostannyl-tétraphényl-porphyrine dispersé dans un tore de KBr comprimé.

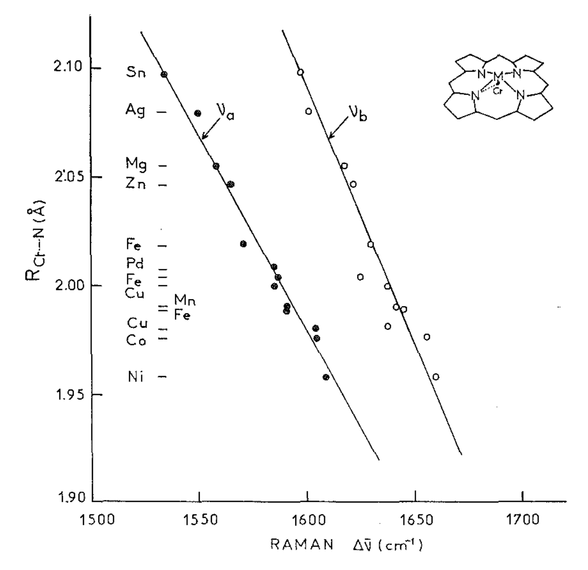


Fig. 4. — Relation entre rayon du cœur de cycle porphyrine et fréquences Raman de résonance.

déterminé par diffraction des rayons X [(6), (7)]. Les points expérimentaux s'alignent sur deux droites (*fig.* 4), celle correspondant à la vibration ν_a étant la plus précise. Nous en déduisons la relation suivante (10) :

(1) $$R_{C_t \cdots N} = 4{,}860 - 0{,}0018\ \nu_a$$

donnant la distance, exprimée en angströms, entre le centre C_t du cycle et les atomes d'azote N, à partir de la fréquence Raman de résonance (cm^{-1}) de la métalloporphyrine étudiée.

Cette relation n'est pas surprenante du fait que la fréquence observée correspond à une vibration caractéristique de la couronne des liaisons conjuguées. Bernstein ([11]) a suggéré que cette vibration se localise sur les liaisons $N-C_\alpha$. A notre avis, cette hypothèse doit être écartée car dans les métalloporphyrines, ν_a croît lorsque la distance $N-C_\alpha$ croît. Par contre, le critère de la variation de ν_a en fonction des distances interatomiques permet de localiser cette vibration principalement sur les liaisons C_b-C_b. Naturellement, dans un cycle conjugué, cette vibration est couplée avec celles des liaisons voisines.

Notons enfin qu'une relation linéaire mais moins précise peut aussi être déduite à partir de la fréquence $\nu_b(B_{2g})$ qui apparaît presque toujours comme la plus élevée dans un spectre d'une métalloporphyrine :

$$R_{C_t \ldots N} = 5{,}870 - 0{,}002\,36\ \nu_b. \qquad (2)$$

Ces relations s'appliquent aussi bien pour l'état cristallin que pour l'état liquide.

Dans le cas de Cl_2SnTPP en solution très diluée dans le dichlorométhane, les fréquences ν_a(1 540 cm^{-1}) et ν_b(1 603 cm^{-1}) plus élevées que leurs homologues dans l'état solide, indiquent d'après les relations (1) et (2), qu'il y a rétrécissement du cycle porphyrine par rapport à l'état cristallin. Ceci s'expliquerait par une augmentation des interactions attractives entre l'atome métallique central et le cycle porphyrine; ce dernier étant dégagé dans le solvant, de leurs interactions avec les cycles voisins.

(*) Séance du 7 novembre 1977.

(1) K. N. SOLOVYOV, N. M. KSENOFONTOVA, S. F. SHKIRMAN et T. F. KACHURA, *Spectros. Lett.*, 6, 1973, p. 455.
(2) A. L. VERMA, R. MENDELSOHN et H. J. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 61, 1974, p. 383.
(3) W. H. WOODRUFF, D. H. ADAMS, T. G. SPIRO et Y. YONETANI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 1695.
(4) L. P. SPAULDING, C. C. CHANG, N. T. YU et R. H. FELTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 2517.
(5) D. M. COLLINS, W. R. SCHEIDT et J. L. HOARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972.
(6) R. L. CULLEN, E. F. MEYER Jr et K. M. SMITH, *Inorg. Chem.*, 16, 1977, p. 1179.
(7) J. L. HOARD in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, K. M. SMITH, éd., Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 317.
(8) P. V. HUONG, R. CAVAGNAT et F. CRUEGE, in *Lasers in Physical Chemistry and Biophysics*, J. JOUSSOT-DUBIEN, éd., Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 425.
(9) W. KIEFER et H. J. BERNSTEIN, *Appl. Spectr.*, 25, 1971, p. 500.
(10) P. V. HUONG, *XIII Europeen Conf. Mol. Spectr.*, Wroclaw, Pologne, septembre 1977.
(11) S. SUNDER, R. MENDELSOHN et H. J. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 63, 1975, p. 573.

P. V. H. :
Laboratoire de Spectroscopie infrarouge,
Université de Bordeaux-I,
33405 *Talence;*

J.-C. P. :
Laboratoire de Chimie
des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain,
Université de Bordeaux-I,
33405 *Talence.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Propagation d'une variation quadratique de pression imposée à l'entrée d'une colonne chromatographique.* Note (*) de **Bernard Devallez, Gérard Cognet** et **Jean-Maurice Vergnaud,** présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons étudié la propagation de la perturbation imposée à l'entrée d'une colonne chromatographique quand la programmation de la pression est quadratique. Le problème est traité en utilisant le développement d'une couche limite. Nous avons examiné l'influence des divers paramètres : pression à l'entrée, vitesse de programmation, perméabilité de la colonne et viscosité du gaz vecteur. Programmation quadratique et programmation linéaire sont comparées.

Propagation of the perturbation produced at the chromatographic column inlet is investigated when the pressure programming is quadratic. The problem is treated as that of a boundary layer development. The effect of various parameters upon the time response at the column outlet is specified: inlet pressure, programming rate, column permeability and carrier gas viscosity. Results are compared when the pressure programming is linear or quadratic.

Étant donné un régime stationnaire initialement établi dans une colonne, si on fait varier la pression du gaz vecteur à l'entrée, il se propage le long de la colonne une onde de gradient de pression.

Tant que cette onde n'a pas atteint l'extrémité de la colonne, il faut tenir compte de sa propagation dans l'établissement du profil des pressions [(1)-(3)]. D'autre part, s'il apparaît que l'existence de cette onde ne modifie pas sensiblement la valeur du temps de rétention en chromatographie directe, son influence ne devient plus négligeable si on considère la valeur du temps d'inversion en chromatographie avec backflushing (3).

L'équation aux dérivées partielles qui représente le régime transitoire s'écrit :

$$\frac{\varkappa}{2\eta}\frac{\partial^2 P^2}{\partial x^2}=\frac{\partial P}{\partial t}, \tag{1}$$

en admettant que le rapport $\varkappa/\eta$ de la perméabilité de la colonne à la viscosité du gaz est indépendant de la pression.

La pression à l'entrée de la colonne varie suivant la loi

$$P(0,\ t)=P(0,\ 0)+b\,.\,t^2.$$

Le profil des pressions est représenté par la somme d'une fonction de répartition initiale de la pression $p(x)$ et d'un terme $\tilde{p}(x,\ t)$ qui dépend de la variable d'espace x et du temps t :

$$P(x,\ t)=p(x)+\tilde{p}(x,\ t).$$

Ce terme $\tilde{p}(x,\ t)$ mesure à chaque instant l'écart entre la solution non stationnaire et la répartition stationnaire initiale.

Si on admet une évolution de la pression en similitude, on peut écrire :

$$\tilde{p}(x,\ t)=b\,.\,t^2\,\varphi\left(\frac{x}{\delta(t)}\right),$$

où $\delta(t)$ est la distance au-delà de laquelle on retrouve pratiquement la distribution stationnaire, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche limite.

ÉPAISSEUR DE LA COUCHE LIMITE. — Pour déterminer cette épaisseur, on utilise une méthode de type Pohlausen ([4]). On écrit que la fonction

$$P(x,\ t)=p(x)+b\ .\ t^2\ .\ \varphi\left(\frac{x}{\delta}\right)$$

est solution de l'équation (1) avec les conditions aux limites suivantes :

pour $x=0$, $P(0,\ t)=P(0,\ 0)+b\ .\ t^2$ soit $\varphi(0)=1$;

pour $x=\delta$, $P(\delta,\ t)=p(\delta)$ soit $\varphi(1)=0$;

pour $x=\delta$, le graphe représentant $P(x,\ t)$ à l'instant t doit se raccorder tangentiellement à celui de $p(x)$ avec la même courbure soit $\varphi'(1)=0$ et $\varphi''(1)=0$.

On aboutit à la relation :

$$2\delta^2+t\,\delta\,\delta'-M\,t\,\delta=\alpha\,t+\beta\,t^3, \tag{2}$$

où δ' est la dérivée de δ par rapport au temps; M, α et β sont des constantes à déterminer.

En écrivant $\varphi(x/\delta)$ sous la forme d'un polynôme du troisième degré on obtient, à partir des conditions aux limites, les expressions

$$\alpha=12\frac{\varkappa}{\eta}p_e, \qquad \beta=12\varkappa\frac{b}{\eta}, \qquad M=2\frac{\varkappa}{\eta}\,\frac{p_e^2-p_s^2}{p_e\ .\ L},$$

avec $p_e=P(0,\ 0)$, p_s étant la pression à la sortie de la colonne et L la longueur de la colonne.

Si on propose comme solution de l'équation (2) un développement de la forme

$$\delta=\sum_{i=1}^{\infty} b_{i/2}\,t^{i/2},$$

on calcule les coefficients $b_{i/2}$ en identifiant dans l'équation (2) les coefficients des puissances successives de t.

RÉSULTATS NUMÉRIQUES. — Les résultats concernent une colonne de 2 m de longueur. La pression à la sortie vaut une atmosphère et les paramètres p_e, $\varkappa/\eta$ et b prennent différentes valeurs.

TABLEAU I

Influence de la pression d'entrée p_e

p_e (atm)	b (atm . s^{-1})	$\varkappa/\eta$ (s^{-1} . atm^{-1} . m^2)	t_L (s)
1,6	10^{-3}	10^{-2}	28,4
»	»	1	0,5
1,8	10^{-3}	10^{-2}	26,9
»	»	1	0,4

Les tableaux I, II et III permettent d'étudier l'influence des paramètres sur le temps de propagation t_L à travers la colonne de la perturbation imposée à l'entrée.

Les paramètres b et $\varkappa/\eta$ étant fixés, le temps t_L est une fonction décroissante de la pression d'entrée p_e (tableau I).

TABLEAU II

Influence du rapport $\varkappa/\eta$

p_e	b	$\varkappa/\eta$	t_L
1,6	10^{-2}	10^{-2}	14,5
»	»	1	0,5
»	10^{-3}	10^{-2}	28,4
»	»	1	0,5
1,9	10^{-2}	10^{-2}	14,0
»	»	1	0,4
»	10^{-3}	10^{-2}	26,2
»	»	1	0,4

TABLEAU III

Influence du coefficient b

p_e	b	$\varkappa/\eta$	t_L
1,5	10^{-3}	10^{-2}	29,1
»	10^{-2}	»	14,6
»	10^{-1}	»	6,0
»	10^{-3}	10^{-1}	4,8
»	10^{-2}	»	3,7
»	10^{-1}	»	2,1

Le temps t_L diminue quand croît le rapport $\varkappa/\eta$, autrement dit quand la perméabilité de la colonne augmente et la viscosité du gaz vecteur diminue, p_e et b étant fixés par ailleurs. Pour une même valeur de p_e, cette décroissance s'accentue d'autant plus que la valeur du paramètre b est faible, et pour une même valeur de b la diminution est d'autant plus importante que la pression initiale d'entrée est faible (tableau II).

Le tableau III met en évidence l'influence de b pour un même couple de valeurs de p_e et de $\varkappa/\eta$, influence d'autant plus sensible que le rapport $\varkappa/\eta$ est faible.

COMPARAISON ENTRE LA PROGRAMMATION LINÉAIRE ET LA PROGRAMMATION QUADRATIQUE. — Si on impose à l'entrée de la colonne une variation linéaire de la pression

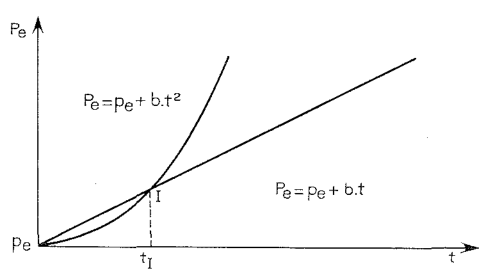
$$P_e = p_e + b \, . \, t,$$

la perturbation atteint l'extrémité de la colonne au bout d'un temps t_L.

Si on impose par contre la variation quadratique

$$P_e = p_e + b \, . \, t^2$$

avec la même valeur du coefficient b, le temps de propagation de la perturbation est alors égal à t'_L.



(*a*) *Cas des colonnes très perméables* ($\varkappa/\eta > 0{,}01$). — Les temps de réponse t_L et t'_L sont très courts, mais t'_L est supérieur à t_L car la programmation quadratique a une vitesse initiale moins élevée que la programmation linéaire, comme l'indiquent les deux graphes de la figure.

Conditions opératoires : chromatographe « Perkin Elmer F 7 » équipé du programmateur de pression; colonne : cuivre, longueur 2 m, diamètre intérieur 4,5 mm; support : Gas Chrom R, 60-80 mesh; solvant : squalane à 5 et 10 % (Prolabo, Paris); température : 60°C; gaz vecteur : hydrogène.

TABLEAU IV

Valeurs des temps t_L et t'_L

p_e (atm)	b (atm.s^{-1})	$\varkappa/\eta$ (s^{-1}.atm^{-1}.m^2)	Programmation linéaire t_L (s) exp	Programmation linéaire t_L (s) théor.	Programmation quadratique t'_L (s) exp.	Programmation quadratique t'_L (s) théor.
1,8	0,01	0,078	3,4	3,2	4,2	4,1
»	»	0,21	1,5	1,2	2,1	1,9

(*b*) *Cas des colonnes peu perméables* ($\varkappa/\eta < 0{,}01$). – L'inégalité des temps de réponse est inversée car au-delà du temps d'inversion t_1 une même valeur de la pression P_e est atteinte plus rapidement en programmation quadratique et, en définitive, la vitesse moyenne d'élévation de la pression est beaucoup plus élevée dans ce type de programmation. Le tableau V montre l'influence du rapport $\varkappa/\eta$ sur la différence $(t_L - t'_L)$. La figure donne une interprétation qualitative de ce résultat.

TABLEAU V

Influence du rapport $\varkappa/\eta$ *sur la différence* $(t_L - t'_L)$

p_e	b	$\varkappa/\eta$	$(t_L - t'_L)$
1,8	0,01	1	−0,2
»	»	0,1	−0,8
»	»	0,01	+9,0

(*) Séance du 24 octobre 1977.

(¹) P. D. SCHETTLER et J. C. GIDDINGS, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 835.
(²) L. JACOB et G. GUIOCHON, *Nature*, 213, 1967, p. 491.
(³) B. DEVALLEZ, *Thèse*, Saint-Étienne, 1976.
(⁴) H. SCHLICHTING, *Boundary Layer*, Mac Graw-Hill, New York, N.Y., 1968.

B. D.,
Université des Sciences et de la Technologie d'Alger,
B.P. n° 9,
Dar-el-Beida,
Alger;
G. C.,
E.N.S.E.M.,
2, *rue de la Citadelle*,
54000 *Nancy*;
J.-M. V.,
U.E.R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur P.-Michelon*,
42100 *Saint-Étienne*.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Étude des propriétés magnétiques des phases* $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$ $(0 \leqq x \leqq 1)$ *de type perovskite lacunaire.* Note (*) de **Jean-Claude Grenier, Michel Pouchard** et **Paul Hagenmuller,** présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude des propriétés magnétiques de la solution solide $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$ $(0 \leqq x \leqq 1)$ a montré l'existence de phases antiferromagnétiques pour x supérieur à une valeur critique $x_c \simeq 0{,}25$. La variation monotone de la température de Néel en fonction de x confirme alors l'évolution continue antérieurement observée par diffraction X et microscopie électronique. L'apparition d'un ordre à grande distance des lacunes au voisinage de $x = 0{,}50$ ne semble pas affecter notablement les propriétés magnétiques de ces phases.

Study of the magnetic properties of the $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$ *solid solution* $(0 \leqq x \leqq 1)$ *reveals the existence of antiferromagnetic phases when x exceeds a critical value* $x_c \simeq 0{,}25$. *The regular variation of the Néel temperature vs x for* $x \geqq x_c$ *is in agreement with the continuous evolution previously observed by X-ray diffraction and electron microscopy. The appearance of a vacancy long range order does not modify significantly the magnetic properties of the phases.*

Des études antérieures menées sur le système $CaTiO_3$-$Ca_2Fe_2O_5$, notamment par diffraction X, microscopie électronique et spectroscopie Mössbauer ont permis de vérifier le modèle de non-stœchiométrie que nous avions proposé pour les phases de type perovskite lacunaires en anions, $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$ $(0 \leqq x \leqq 1)$ [(1)-(3)]. Une transition des lacunes anioniques de type ordre-désordre était observée pour $x \simeq 0{,}50$ (4). Ces dernières, qui ne semblent s'ordonner qu'à courte distance tant que $x < 0{,}50$, adoptent un ordre à grande distance lorsque $x \geqq 0{,}50$, constituant des rangées [101] au sein des plans (0 *k* 0) du réseau perovskite. Nous observons alors de nouvelles structures cristallines formées de feuillets d'octaèdres à sommets communs liés entre eux par des plans formés de files de tétraèdres; ces structures ont été décrites antérieurement (1).

Nous nous proposons dans cette Note de suivre l'évolution avec x des propriétés magnétiques des phases obtenues.

Résultats expérimentaux. — La préparation des matériaux étudiés au cours de ce travail a été décrite antérieurement (4). Ceux-ci ont été soumis en particulier à des recuits sous argon ($p_{O_2} \simeq 3.10^{-4}$ atm.) à 1 100°C de manière à éviter la formation de fer tétravalent. Pour une telle pression partielle d'oxygène seul en effet le fer trivalent est stable. Une détermination analytique du degré d'oxydation du fer a confirmé ce résultat.

Les mesures magnétiques ont été effectuées au moyen d'une électrobalance par la méthode de Faraday et d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type « Foner », pour des températures comprises entre 4,2 et 1 100 K.

L'analyse thermomagnétique montre que les phases sont antiferromagnétiques lorsque x est supérieur à une valeur critique $x_c \simeq 0{,}25$. La température d'ordre T_N décroît en même temps que x (*fig.* 1). Pour $x \leqq x_c$ le comportement est paramagnétique dans le domaine de température étudié. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour diverses compositions est représentée à la figure 2. Le tableau rassemble les données obtenues.

Discussion. — L'évolution de T_N avec x caractérise un système magnétique à dilution croissante. On peut remarquer en effet que le passage de $Ca_2Fe_2O_5$ à $CaTiO_3$ (donc avec x décroissant) est associé à une dilution progressive des ions magnétiques Fe^{3+} par les ions Ti^{4+}. Celle-ci cependant n'est pas homogène, puisque la spectroscopie Mössbauer a

montré précédemment que le titane occupait exclusivement les sites octaédriques du réseau [(3), (5)]. Compte tenu du caractère antiferromagnétique observé à basse température, on peut raisonnablement penser que l'arrangement magnétique est de type G, analogue à celui des orthoferrites $LnFeO_3$ ou de $Ca_2Fe_2O_5$ et de ses dérivés de substitution [(6)-(8)].

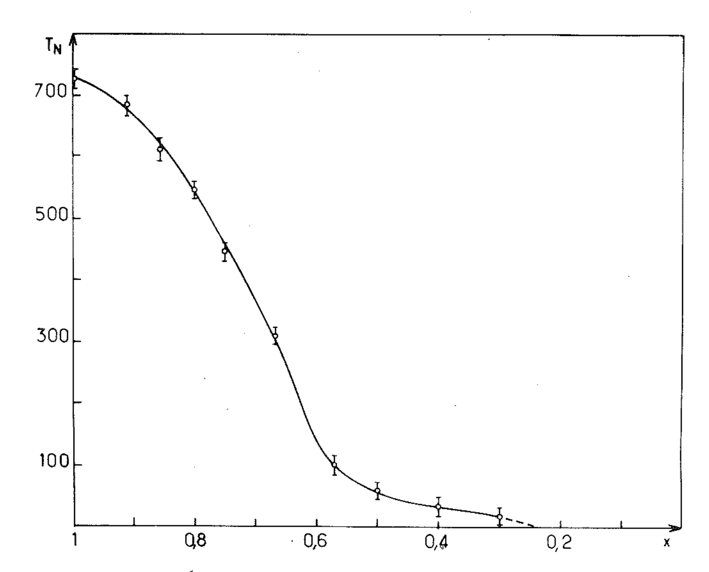


Fig. 1. — Évolution avec x de la température d'ordre magnétique T_N au sein du système $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$.

Lorsque les phases sont cristallographiquement bien ordonnées, c'est-à-dire que la succession des plans d'octaèdres et de tétraèdres est régulière (résultat observé pour $x=1$; 0,8 et 0,67), la température de Néel est bien définie. En revanche pour des valeurs de x intermédiaires correspondant à des structures plus désordonnées, l'analyse thermomagnétique révèle un minimum évasé de la courbe $\chi_M^{-1}=f(T)$. Dans ce cas l'ordre magnétique ne disparaît que progressivement à température croissante; des couplages magnétiques à courte distance subsistent intermédiairement dans un domaine de température assez important.

TABLEAU

Données magnétiques relatives aux phases $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$

x	$C_{Fe^{3+}}$	T_N (K)	$-\theta_p$ (K)	x	$C_{Fe^{3+}}$	T_N (K)	$-\theta_p$ (K)
0,10	4,22	–	80	0,57	–	100	–
0,20	4,20	–	170	0,67	4,97	290	1 123
0,30	–	20	–	0,80	6,32	543	2 020
0,40	4,28	35	460	1,00	6,68	725	2 840
0,50	4,75	60	865				

Pour $x \leq x_c$ les phases sont paramagnétiques dans le domaine de température étudié; tout ordre magnétique à grande distance a disparu. A très basse température toutefois les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique ne sont pas linéaires. Ce comportement

peut être attribué à un phénomène de « grains fins » tel celui observé lors de l'étude de la solution solide $BaFe_{2-x}Al_xO_4$ [9]. La concentration critique x_c correspond alors à l'apparition d' « amas magnétiques infinis ».

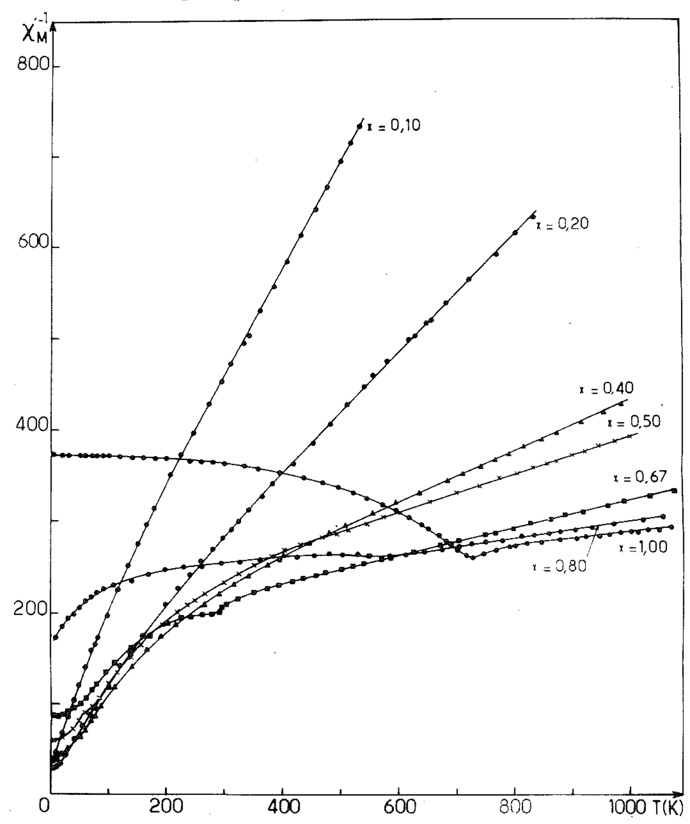


Fig. 2. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour quelques phases du système $Ca_2Ti_{2-2x}Fe_{2x}O_{6-x}$.

Conclusions. — Tout comme la diffraction X et la microscopie électronique, la variation régulière de la température de Néel T_N met en évidence une évolution continue du système $CaTiO_3$-$Ca_2Fe_2O_5$. Dans le domaine ordonné en particulier, les octaèdres (Fe, TiO_6) et les tétraèdres (FeO_4) appartenant à des plans parallèles sont couplés antiferromagnétiquement entre eux. En revanche le passage d'états à lacunes anioniques ordonnées au sein de structures de symétrie orthorhombique à un état désordonné comportant la symétrie pseudocubique de $CaTiO_3$ ($x < 0{,}50$) n'est pas nettement observable : les susceptibilités magnétiques des solutions solides deviennent progressivement paramagnétiques à toute température.

L'étude du système $LaFeO_3$-$Ca_2Fe_2O_5$, dans lequel les octaèdres et tétraèdres du réseau ne sont occupés que par le fer trivalent, permettra sans doute de mettre plus clairement en évidence l'influence de la transition ordre-désordre sur le comportement magnétique de telles phases.

(*) Séance du 7 novembre 1977.

(1) J. C. GRENIER, J. DARRIET, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1219.

(2) M. POUCHARD et J. C. GRENIER, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 311.

(3) J. C. GRENIER, G. SCHIFFMACHER, P. CARO, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *International Symposium « Order-Disorder »*, C.N.R.S., Paris, juillet 1977.

(4) J. C. GRENIER, G. SCHIFFMACHER, P. CARO, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Sol. State Chem.*, 20, 1977, p. 365.

(5) J. C. GRENIER, F. MENIL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Communication privée.

(6) W. C. KOEHLER et E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1957, p. 100.

(7) T. TAKEDA, Y. YAMAGUCHI et S. TOMIYOSHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 24, 1968, p. 3.

(8) J. C. GRENIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Sol. State Chem.*, 13, 1975, p. 92.

(9) C. DO-DINH, R. CHEVALIER, P. BURLET et E. F. BERTAUT, *J. Phys.*, 31, 1970, p. 401.

Laboratoire
de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Effet stéréosélectif du dérivé* N-*benzyl* L-*proline dans la formation de complexes métalliques mixtes associant l'histidine.* Note (*) de **Daniel Muller, Michel-Alain Petit, Alex Szubarga** et **Jacqueline Jozefonvicz,** présentée par M. Gaston Charlot.

La résolution très sélective de la D, L-histidine a été observée par chromatographie d'échange de coordinats. L'effet thermodynamique stéréosélectif mis en évidence dans la formation de complexes métalliques mixtes associant un dérivé modèle des sites actifs de la résine à l'histidine rend compte de la sélectivité de la séparation.

Resolution of D, L-*histidine by coordinat exchange chromatography has been achieved. The separation is interpreted as a result of the thermodynamic stereoselectivity of the copper complexes of* N-*benzyl* L-*proline with* L *or* D-*histidine.*

INTRODUCTION. — Des travaux ont montré qu'un certain nombre d'α-amino acides étaient résolus par chromatographie d'échange de coordinats [(1)-(4)]. Pour notre part, nous avons observé une sélectivité particulièrement élevée lors de la résolution chromatographique de la D, L-histidine sur des résines constituées de poly (styrène) réticulé, modifié par fixation de L-proline et complexé par l'ion cuivrique (5). En outre, l'ordre d'élution des énantiomères, D puis L, est inverse de celui généralement observé avec ce support [(1), (4)].

Pour interpréter ces résultats, nous avons entrepris une étude potentiométrique en solution qui permet de déterminer les constantes de formation de complexes métalliques mixtes associant la N-benzyl L-proline, dérivé modèle des sites actifs de la résine, aux énantiomères de l'histidine.

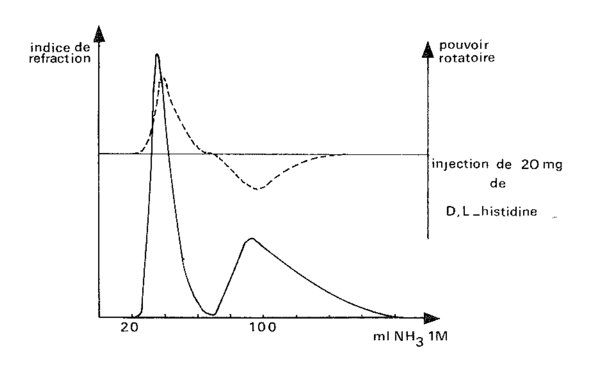


Fig. 1. — Chromatogramme de la D, L-histidine.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — La résolution par chromatographie d'échange de coordinats a été réalisée sur une colonne de longueur de 220 mm et de diamètre intérieur de 7,2 mm. L'ensemble chromatographique « Waters Associates » comprend une pompe 6 000 A, un injecteur U 6 K, un détecteur réfractométrique R 401. Un polarimètre « Perkin Elmer » 241 MC est placé à la suite du détecteur réfractométrique. La colonne est alimentée par de l'ammoniaque 1 M à un débit de 0,5 ml/mn. Le chromatogramme présenté sur la figure 1 montre une résolution totale de la D, L-histidine avec une sélectivité de 2,8 sur le support

poly (styrène) à 1 % de divinylbenzène, 200-400 mesh. La capacité de la résine est de 1,53 még de L-proline par gramme de résine sèche. La complexation par les ions cuivriques a été limitée à 90 % de la valeur maximale calculée sur la base du complexe stable associant deux coordinats L-proline à un ion cuivrique ([5]). Les deux isomères sont fortement retenus sur le support, notamment l'énantiomère L dont l'élution totale nécessite un grand volume d'éluant.

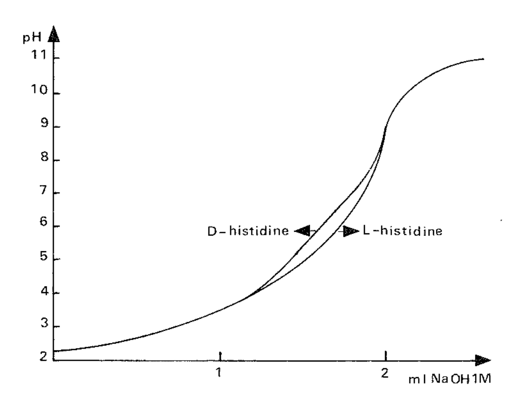


Fig. 2. — Dosage potentiométrique du mélange (dans 50 ml d'eau à 25°C).
D ou L-histidine, 0,5 mM; N-benzyl L-proline, 0,5 mM; nitrate de cuivre, 0,5 mM; acide nitrique, 1 mM.

Parallèlement, l'étude potentiométrique a été réalisée au moyen de l'ensemble de titration pH-métrique automatique « Tacussel Titrimax », TT 100 et TT 300, asservissant une burette à affichage numérique EBX 1 couplée à un enregistreur double voie « Sefram ». La N-benzyl L-proline a été préparée par action du chlorure de benzyle sur la L-proline en milieu alcalin dans un mélange eau-éthanol. La figure 2 représente les deux courbes de titration par la soude 1 M des deux mélanges équimolaires L ou D-histidine, N-benzyl L-proline et nitrate de cuivre. Il apparaît nettement qu'avec l'ion cuivrique, la N-benzyl L-proline s'associe plus fortement avec la L-histidine qu'avec l'énantiomère D.

Conclusion. — La courbe de titration de mélanges comprenant deux moles d'histidine, qu'il s'agisse de l'énantiomère L ou D, et au maximum un ion cuivrique, met en évidence que le complexe formé est de coordination 5 à partir de pH 4,5. Par analogie, il est possible de supposer que dans les complexes mixtes étudiés N-benzyl L-proline, L ou D-histidine, cuivre, l'ion cuivrique peut être également pentacoordiné. L'examen des différentes structures de complexes à partir des modèles de Dreiding montre qu'une telle coordination est possible avec la L-histidine. Dans ce cas, le complexe est de configuration *trans*, la complexation de la L-histidine est de type « glycine » et non de type « histamine », le cycle imidazole, en position axiale, formant librement la cinquième coordination avec le cuivre. Au contraire, la complexation de la D-histidine sous la forme tridentate est défavorisée ou impossible quel que soit le type de complexe considéré. Ces observations sont en bon accord avec la force respective des complexes mixtes associant la L ou la D-histidine mise en évidence par l'étude potentiométrique. Enfin, la résolution chromatographique de la D, L-histidine montre que l'isomère le plus retenu, la L-histidine, est bien celui qui forme un complexe plus stable avec l'ion cuivrique et le composé modèle des sites actifs de la résine.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

([1]) V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, I. I. Peslyakas, A. V. Semechkin et T. P. Sachkova, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 201, 1971, p. 854.
([2]) V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, A. V. Semechkin et T. P. Sachkova, *J. Chromatogr.*, 82, 1973, p. 359.
([3]) B. Lefebvre, R. Audebert et C. Quivoron, *Israël J. Chromatogr.*, 15, 1977, p. 69.
([4]) J. Jozefonvicz, M. A. Petit et A. Szubarga, *J. Chromatogr.* (sous presse).
([5]) M. A. Petit et J. Jozefonvicz, *J. Appl. Polym. Sc.*, 21, 1977, p. 2587.

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules,
E.R.A. n° 607,
Centre scientifique et polytechnique,
Université Paris-Nord,
avenue Jean-Baptiste-Clément,
93430 *Villetaneuse.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de l'interaction de macromolécules biologiques et d'un coordinat par chromatographie liquide à haute performance.* Note (*) de **Bernard Sébille, Nicole Thuaud** et **Jean-Paul Tillement,** présentée par M. Alain Horeau.

Nous avons déterminé le nombre et la constante d'association des sites de forte affinité de la sérum albumine humaine avec la warfarine. Nous avons utilisé les données de l'analyse frontale d'un mélange de ces composés après leur élution sur une colonne chromatographique à haute performance.

We have determined the affinity constant and the number of strong binding sites of warfarin to human serum albumin. Frontal analysis data of a mixture of these compounds on a high performance liquid chromatography column were used.

INTRODUCTION. — La détermination des paramètres caractérisant l'équilibre de complexation d'un composé sur une macromolécule a fait l'objet de nombreux travaux dans les domaines de la biochimie et de la pharmacologie. Les techniques les plus communément utilisées pour atteindre la stoechiométrie de la réaction et les constantes d'association sont essentiellement des mesures par dialyse, ultrafiltration, spectroscopie et filtration sur gel.

Dans le présent travail, nous avons transposé une technique de mesure classique sur un appareillage de chromatographie liquide à haute performance permettant une détection continue de la composition de l'effluent et de ce fait, des mesures plus rapides.

Nous avons ainsi étudié la fixation d'un médicament anticoagulant : la warfarine, sur la sérum albumine humaine en mesurant le nombre de sites de forte affinité et la constante d'association de l'équilibre.

PRINCIPE DE LA MESURE ET RÉSULTATS OBTENUS. — Nous avons effectué par élution sur une colonne chromatographique, l'analyse frontale d'un mélange contenant de la sérum albumine humaine « Sigma A 1887 » et de la warfarine dans un tampon phosphate (pH 7,4, 0,067 M). Une telle méthode a déjà été utilisée en employant une technique de filtration sur gel par gravité [1].

L'appareillage se compose d'une pompe (« Waters Associates » type 6 000 A), d'une colonne « micro-Bondagel » (diamètre de pore 125 Å, diamètre des particules 10 μ, longueur 30 cm, diamètre intérieur 3,9 mm) dont la température est maintenue à 37°C par une enveloppe thermorégularisée et d'un détecteur ultraviolet (« Waters Associates » type 440) réglé à 313 nm.

La figure 1 représente un exemple de profil de courbe obtenue : la zone α est relative à la protéine non complexée, la zone β concerne le mélange de protéine et de coordinat à l'équilibre; enfin, la zone γ correspond au coordinat libre dans le mélange initial.

Des mesures préliminaires montrent que dans ce type de colonne, la protéine est pratiquement totalement exclue du volume interne du support tandis que la warfarine est retenue par adsorption réversible. Nous vérifions que la distance entre les branches descendantes de la zone β et de la zone γ est égale à la différence des volumes d'élution de la sérum albumine et de la warfarine, chacun de ces composés étant injecté séparément.

Ceci conduit à penser que la rétention de chacun des composés s'effectue en majeure partie, indépendamment de la présence de l'autre.

La hauteur du plateau de la zone γ permet grâce à un étalonnage préalable une détermination de la concentration A de la warfarine libre et du paramètre $\bar{v}$ nombre moyen de mole de coordinat lié par macromolécule.

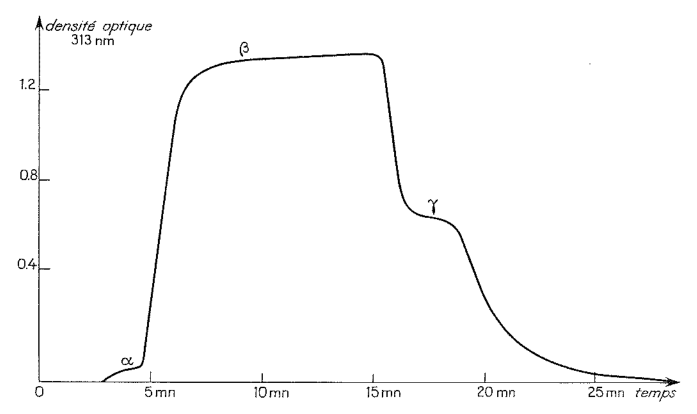


Fig. 1. — Courbe d'élution en chromatographie frontale du système warfarine-sérum albumine humaine. Échantillon : 18 ml d'un mélange de warfarine (10^{-4} M/l)-sérum albumine (2 g/l); colonne, « Microbondagel-E 125 » (300 × 3,9 mm); éluant, tampon phosphate pH 7,4, 0,067 M; débit, 1,5 ml/mn; température, 37°C.

Le tracé de la courbe $\bar{v}/A = f(\bar{v})$ constitue un diagramme de Scatchard représenté sur la figure 2.

La figure 3 représente le pourcentage de warfarine fixée sur le polymère en fonction de la concentration totale du médicament pour une concentration totale constante en sérum albumine = 2 g/l. Cette courbe concorde de façon très satisfaisante avec de précédents résultats obtenus par étude des équilibres de dialyse et effectués par l'un d'entre nous ([3]).

Discussion des résultats. — Le diagramme de Scatchard représenté sur la figure 2 met en évidence l'existence de différents types de sites par suite de l'incurvation de la courbe. Nous avons cherché à l'aide d'une calculatrice « Tektronix 4051 SN » à déterminer le nombre de sites n_i et les constantes d'association k_i correspondant aux différentes affinités. On calcule par la méthode des moindres carrés les valeurs n et k relatives aux différents segments du diagramme de Scatchard.

Nous avons constaté qu'il n'était pas possible d'obtenir dans le cas présent une corrélation satisfaisante pour les sites de faibles affinités. Il serait, en effet, nécessaire d'utiliser des valeurs expérimentales correspondant à des concentrations plus élevées de warfarine (jusqu'à 1 000 . 10^{-6} M/l). Or, la forte densité optique de telles solutions nuit à la précision des mesures.

En utilisant les points expérimentaux relatifs aux solutions diluées en warfarine (5.10^{-6}-30.10^{-6} M/l) nous obtenons pour les sites de forte affinité un indice de corrélation de 0,98 avec un nombre de sites $n_1 = 1,16$ et une constante k_1 de 210 000 M^{-1}.

Ces valeurs sont à comparer aux résultats précédemment obtenus par l'un d'entre nous [2], par mesures après dialyse, à savoir $n_1 = 0,95 \pm 0,20$ et $k_1 = 231\,000 \pm 31\,000$ M^{-1} et aux valeurs obtenues par filtration sur gel [1] (à faible pression et détection radiochimique) $n_1 = 1,38$ et $k_1 = 203\,000$ M^{-1}.

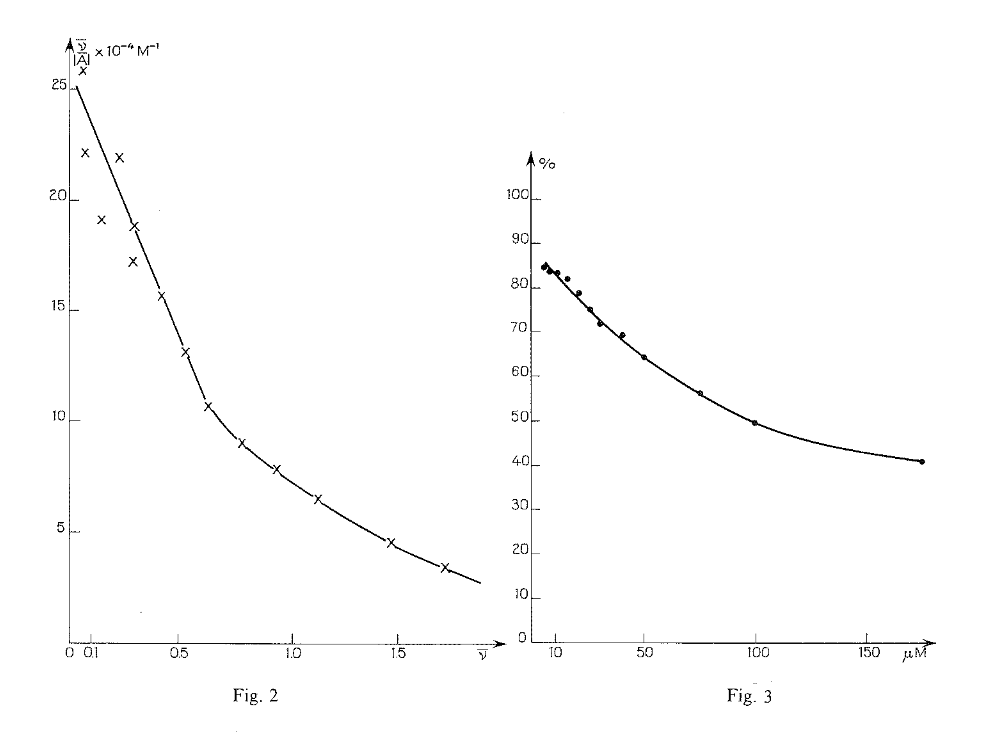


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Diagramme de Scatchard obtenu pour la fixation de la warfarine sur le sérum albumine humaine à 37°C, dans un tampon phosphate pH 7,4, 0,067 M.

Fig. 3. — Pourcentage de fixation de la warfarine (rapport entre les concentrations de warfarine liée et totale) en fonction de la concentration en warfarine totale, la concentration de la sérum albumine étant constante et égale à 2 g/l.

L'accord de nos mesures avec ces résultats démontre donc la validité de la méthode de mesure. Son intérêt est double : tout d'abord, la possibilité d'utiliser un débit élevé, ce qui permet une diminution du temps d'expérimentation par rapport à la chromatographie par gravité, et d'autre part, la haute sensibilité de la détection autorise des mesures avec de faibles concentrations de médicament. Il est ainsi possible d'atteindre des valeurs de $\bar{\nu}$ de l'ordre de 0,05 (à comparer aux valeurs de 0,2 obtenues par d'autres techniques). Ces conditions expérimentales se rapprochent ainsi des conditions physiologiques.

Nous avons toutefois noté que la colonne utilisée voit son efficacité diminuer notablement après une trentaine d'expériences environ. Ceci est vraisemblablement la conséquence d'adsorption irréversible de la protéine sur le support en dépit de nombreux lavages.

Les auteurs ont vivement apprécié la participation de R. Zini aux calculs de n et k.

(*) Séance du 14 novembre 1977.

(1) Y. T. Oester, S. Keresztes-Nagy, R. F. Mais, J. Becktel et J. F. Zaroslinski, *J. Pharm. Sci.*, 65, 1976, p. 1673.

(2) J. P. Tillement, R. Zini, P. d'Athis et G. Vassent, *Europ. J. Clin. Pharmacol.*, 7, 1974, p. 307.

(3) G. Scatchard, *Ann. N.Y. Acad. Sc.*, 51, 1949, p. 660.

B. S. et N. T. :
Laboratoire de Physicochimie des Biopolymères,
Université Paris-XII,
avenue du Général-de-Gaulle,
94010 *Créteil;*

J.-P. T. :
Institut de Recherches
sur les Maladies vasculaires,
avenue du Général-de-Gaulle,
94010 *Créteil.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) de l'oxydation de dérivés organométalliques modèles de polymères « vivants » anioniques.* Note (*) de **Roland Reeb, Henri Balard** et **Gérard Riess,** présentée par M. Henri Normant.

Il a été mis en évidence, par RPE, la présence de radicaux libres lors de la réaction d'oxydation à $-40°C$ du dicarbanion dimère disodé du diphényl-1.1 éthylène et du diphényl-1.1 méthyl-3 pentyl lithium. On confirme ainsi le caractère radicalaire de la réaction de peroxydation des polymères anioniques « vivants ».

The presence of free radicals has been observed by ESR, *during oxidation at* $-40°C$ *of the dimeric dianion of diphenyl-*1,1 *ethylene and of the monomeric anion of diphenyl-*1,1 *methyl-*3 *pentyl lithium. The free radical character of the peroxidation reaction of living anionic polymers has thus been confirmed.*

1. INTRODUCTION. — Dans le cadre d'une modélisation de l'oxydation des polymères anioniques vivants, R. Reeb, J. M. Catala et coll. [(1), (2)] ont étudié la peroxydation dans le THF, du dimère dicarbanionique du diphényl-1.1 éthylène ($^-D-D^-$) et du diphényl-1.1 méthyl-3 pentyl lithium (i-BuD$^-$) :

$$Na^{\oplus\ominus}\underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{C}}-CH_2-CH_2-\underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{C}}{}^{\ominus}Na^{\oplus}, \qquad CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{C}}{}^{\ominus}Li^{\oplus}.$$

$^-DD^-$ $\qquad$ i-BuD$^-$

La formation d'une quantité importante de diphényl-1.1 éthylène et de superoxyde alcalin au cours de la réaction d'oxydation du dianion a amené ces auteurs à proposer un mécanisme radicalaire

$$^-DD^- + O_2 \rightarrow {}^-DD^{\cdot} + {}^-OO^{\cdot} \rightarrow {}^-DD-OO^- + O_2 \rightarrow {}^-OO-DD-OO^-$$
$$\searrow D + D^{\cdot-} + {}^-OO^{\cdot} \xrightarrow{O_2} 2D + 2\,{}^-OO^{\cdot}$$

Cette hypothèse permet aussi d'expliquer la formation d'un dimère dans le cas du mono-anion i-BuD$^-$ selon la réaction

$$2\,i\text{-BuD}^- + 2O_2 \rightarrow 2\,i\text{-BuD}^{\cdot} + 2O_2^{\cdot-} \rightarrow 2\,i\text{-BuD}-OO^-$$
$$\downarrow$$
$$i\text{-BuD}-D\text{-}i\text{-Bu}$$

Le but du présent travail a été de mettre en évidence par RPE, l'existence de ces radicaux intermédiaires.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 2.1. *Purification du diphényl-1.1 éthylène.* — Le diphényl-1.1 éthylène a été purifié, selon la méthode proposée par Szwarc et coll. (3). On a éliminé ainsi totalement la benzophénone qui est l'impureté la plus gênante car elle se transforme en radical anion, par réaction avec les carbanions précédents, lequel est à l'origine d'un signal RPE intense même en absence d'oxygène.

2.2. — *Préparation des carbanions.* — (*a*) *Dimère* $^{-}DD^{-}$. — La préparation du dimère dicarbanionique du diphényl-1.1 éthylène, selon Szwarc [3] est effectuée en distillant du THF purifié, dans un ballon contenant du sodium, déposé sous la forme d'un miroir et du diphényl-1.1 éthylène introduit par distillation sous vide poussé. La réaction de dimérisation conduite sous atmosphère d'azote purifié est totale après quelques heures à température ambiante. La concentration en dianion est approximativement de 10 g pour 100 cm^3 de solution.

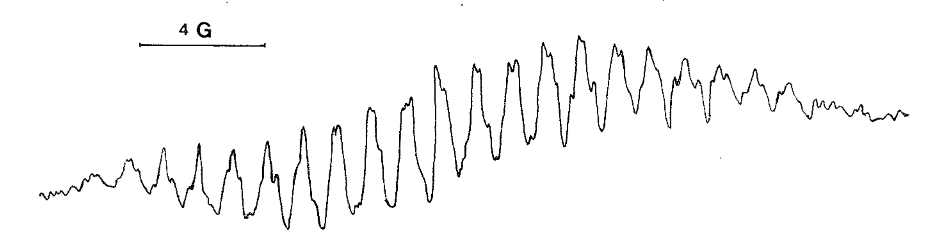


Fig. 1. — Spectre RPE observé à −40°C lors de l'oxydation du dicarbanion $^{-}DD^{-}$.

(*b*) *Monomère* *i*-BuD^{-}. — La préparation du monoanion *i*-BuD^{-} est obtenue en ajoutant, sous argon, à une solution de diphényl-1.1 éthylène dans le THF distillé une solution d'isobutyl lithium [0.1 mole par litre (produit « Fluka »)] dans l'hexane, suivant le mode opératoire décrit par Waack et coll. [4].

L'hexane est éliminé par distillation sous vide jusqu'à siccité, puis le résidu solide est remis en solution en redistillant du THF purifié dans le réacteur. La concentration en monoanion est aussi approximativement égale à 10 g pour 100 cm^3 de solution.

On vérifie par chromatographie en phase gazeuse l'absence de diphényl-1.1 éthylène.

2.3. *Prise des spectres* RPE. — Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre RPE « Thomson THN 250-02 », muni d'un accessoire de température variable.

Le tube RPE qui a un diamètre de 4 mm est muni à sa partie supérieure d'un septum en caoutchouc silicone et d'un robinet qui permet le dégazage du tube et l'introduction de l'oxygène. La solution d'anion qui est prélevée à l'aide d'une seringue est injectée par le septum dans le tube.

Dans toutes les expériences, on a vérifié à −40°C l'absence de signal RPE avant l'introduction de l'oxygène. Celui-ci est introduit, sous légère pression, le fond du tube RPE étant plongé dans l'azote liquide. Dès qu'il est observé la formation d'oxygène liquide, on laisse remonter lentement la température jusqu'à −40°C. Cette température atteinte, on agite rapidement le tube jusqu'à décoloration partielle de son contenu et on enregistre le spectre à −40°C.

3. Résultats. — 3.1. *Étude de l'oxydation du dicarbanion* $^{-}DD^{-}$. — Le spectre RPE obtenu dans le cas du dicarbanion $^{-}DD^{-}$ traité par l'oxygène, est donné par la figure 1.

Le grand nombre de raies que comporte ce signal et la faible valeur des constantes de couplage qui n'excèdent pas quelques gauss, montre qu'il s'agit d'un radical délocalisé couplé avec les protons d'un système aromatique [5].

Nous avons vérifié que :

— la forme du signal ne se modifie pas quand la température de mesure varie entre −60 et −10°C. Il est à signaler que l'intensité du signal passe par un maximum lorsque la coloration rouge due au dianion a entièrement disparu, le contenu du tube prend alors une couleur bleu-vert qui disparaît à son tour quand l'oxydation est poursuivie;

— la concentration en oxygène dans le milieu réactionnel est faible puisqu'il n'est pas observé de modification du spectre, imputable à un « effet oxygène », lorsque l'on procède à un dégazage sous vide poussé;

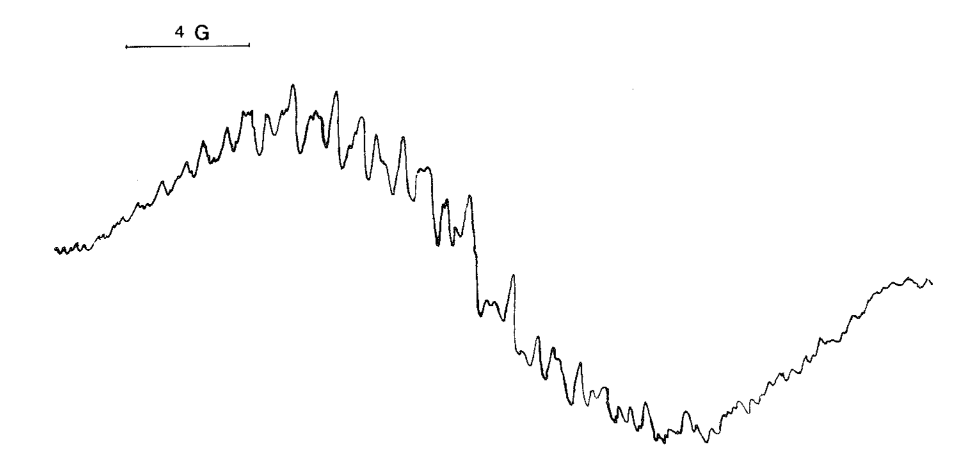


Fig. 2. — Spectre RPE à −10°C observé lors de l'oxydation du monoanion *i*-BuD⁻.

— le spectre observé diffère notablement de celui du radical anion de la benzophénone $(C_6H_5)_2CO^{\cdot -}\ Na^+$. Ceci exclut que le signal RPE soit dû à de la benzophénone qui résulterait de l'oxydation, *in situ*, du diphényl-1.1 éthylène [1].

Ce signal RPE peut donc être attribué à l'anion radical $^-DD^{\cdot}$.

3.2. *Étude de l'oxydation du monoanion i*-BuD⁻. — En opérant exactement de la même façon l'oxydation du monoanion que celle du dianion, il est aussi possible d'observer à −10°C un signal RPE, donné par la figure 2, qui comporte lui aussi un grand nombre de raies.

Catala [2] a montré que lors de l'oxydation de cet anion, il n'y a pas formation de diphényl-1.1 éthylène, le risque d'avoir apparition de benzophénone n'est donc pas à envisager ici. De toute façon le spectre de l'anion radical $(C_6H_5)_2CO^{\cdot -}\ Li^+$, enregistré dans les mêmes conditions est très différent de celui observé.

Le signal RPE peut donc être attribué au radical *i*-BuD·.

Le fait que sa structure fine diffère de celle du radical observé pour le dianion $^-DD^-$ peut s'expliquer si l'on considère que dans le cas de ce dernier on a formation d'un anion radical et donc possibilité d'un couplage avec le contre-ion, alors que l'oxydation du monoanion mène à une espèce radicalaire non chargée pour laquelle le couplage ne doit pas être notable.

4. CONCLUSION. — Nous avons mis en évidence par RPE la présence d'espèces radicalaires lors de la réaction d'oxydation du carbanion dimère du diphényl-1.1 éthylène et du diphényl-1.1 méthyl-3 pentyl lithium. Nous avons vérifié que les spectres ne pouvaient être dus à la formation éventuelle de benzophénone dans le milieu réactionnel.

Le grand nombre de raies que comportent ces spectres montre qu'il s'agit de radicaux délocalisés sur un système aromatique.

Les signaux RPE observés étant attribuables au radical anion $^{-}DD^{\bullet}$ et au radical i-BuD$^{\bullet}$, le caractère radicalaire de la réaction de peroxydation se trouve ainsi confirmé.

(*) Séance du 14 novembre 1977.

(1) R. REEB, Y. VINCHON, G. RIESS, J. M. CATALA et J. BROSSAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11-12, 1975, p. 2717-2721.

(2) J. M. CATALA, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1er juillet 1975.

(3) G. SPACH, H. MONTEIRO, M. LEVY et M. SZWARC, *Trans. Farad. Soc.*, 58, 1962, p. 1809-1820.

(4) R. WAACK et M. A. DORAN, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 148.

(5) B. H. J. BIELSKY et J. M. GEBICKI, Atlas of Electron Spin Resonance Spectra, Academic Press, New York, London, 1967.

École nationale supérieure
de Chimie de Mulhouse,
Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Nature topotactique de la transformation d'un cristal de trioxyde de molybdène en dioxyde.* Note (*) de **Nicole Floquet, Odile Bertrand** et **Louis-Claude Dufour,** présentée par M. André Guinier.

Les cristaux de MoO_2, croissant à partir d'un monocristal de MoO_3 à 450°C dans l'hydrogène, sont orientés par rapport à la matrice selon [1] :

$$[100]_3 // [\bar{1}\,2\,\bar{2}]_2;\ [010]_3//[100]_2;\ [001]_3//[122]_2.$$

L'arrangement dans l'espace des cristallites de la nouvelle phase conserve le type de symétrie de la structure initiale.

MoO_2 crystallites were obtained from MoO_3 single crystals by hydrogen reduction at 450°C; the orientation relationships between both lattices are as follows:

$$[100]_3 // [\bar{1}\,2\,\bar{2}]_2;\ [010]_3//[100]_2;\ [001]_3//[122]_2$$

The symmetry of the initial structure is preserved in the bulk arrangement of MoO_2 crystallites.

Cette Note est consacrée à l'étude cristallographique du passage du trioxyde de molybdène MoO_3 à son dioxyde MoO_2; cette étude fait partie d'une recherche concernant les mécanismes de la réduction à température modérée de MoO_3. Un tel travail se propose de déterminer plus précisément si les mécanismes de l'apparition ou du développement des structures intermédiaires Mo_nO_{3n-1} dites « à cisaillement » ou non, à partir de la structure feuilletée de MoO_3 orthorhombique peuvent se prolonger jusqu'à former la structure compacte de MoO_2 monoclinique; une étude morphologique et cinétique de la croissance en couche épaisse de MoO_2 à partir de MoO_3 [face prédominante (010)] avait fait l'objet d'une publication antérieure dans laquelle était indiquée sommairement l'existence d'une texture entre les cristaux des deux phases [2]. Cette Note a pour but l'étude détaillée de cette relation structurale [3].

La transformation de MoO_3 en MoO_2 est effectuée à 450°C sous $P_{H_2} = 100$ Torr; l'analyse radiocristallographique est faite après des durées de réaction de quelques heures à quelques dizaines d'heures avec le rayonnement $K_\alpha Cu$ dans une chambre de cristal tournant (L = 240 mm) ou dans une chambre de Weissenberg (L = 180 mm). Les résultats de ces analyses sont les suivants :

(*a*) Un cliché de cristal tournant selon $[001]_3$ de la matrice montre des renforcements d'intensité sur les anneaux Debye-Scherrer de MoO_2 : la majorité des cristallites de MoO_2 possèdent donc un axe cristallographique parallèle à $[001]_3$. En positionnant le plan $(010)_3$ de la matrice perpendiculairement aux rayons X, on obtient le cliché représenté dans la figure 1; les renforcements se placent sur des strates définissant un paramètre de $13,7 \pm 0,5$ Å [3]; un certain nombre de rangées correspondent à cette valeur de paramètre en particulier $[\bar{1}\,21]_2$ (13,77 Å), $[122]_2$ (13,72 Å) et $[221]_2$ (13,70 Å); l'indexation des taches amène à retenir $[122]_2$ comme direction colinéaire à $[001]_3$; la direction équivalente $[\bar{1}\,2\,\bar{2}]_2$ quasi-perpendiculaire à $[122]_2$ dans la structure du dioxyde est aussi compatible (*fig.* 2). Notons enfin que certains anneaux Debye-Scherrer présentent des renforcements peu accusés prouvant l'existence d'une importante désorientation des cristallites de MoO_2.

(*b*) Par un montage du solide suivant $[010]_3$, est obtenu un même type de renforcement conduisant, par la même méthode à la conclusion que la majorité des cristallites de MoO_2 ont leur axe $[100]_2$ colinéaire à $[010]_3$.

On en conclut que les axes cristallographiques de l'ensemble des cristaux de MoO_2 sont reliés à ceux de la matrice. Si l'on remarque que, dans la structure de MoO_2 généralement décrite par une maille monoclinique ([4]), les axes $[\bar{1}\,2\,\bar{2}]_2$, $[122]_2$, $[100]_2$ déterminent un trièdre quasiment trirectangle ([5]), les relations précédentes imposent que le troisième axe $[100]_3$ de la structure-mère MoO_3 doit être quasiment parallèle soit à $[122]_2$, soit à $[\bar{1}\,2\,\bar{2}]_2$.

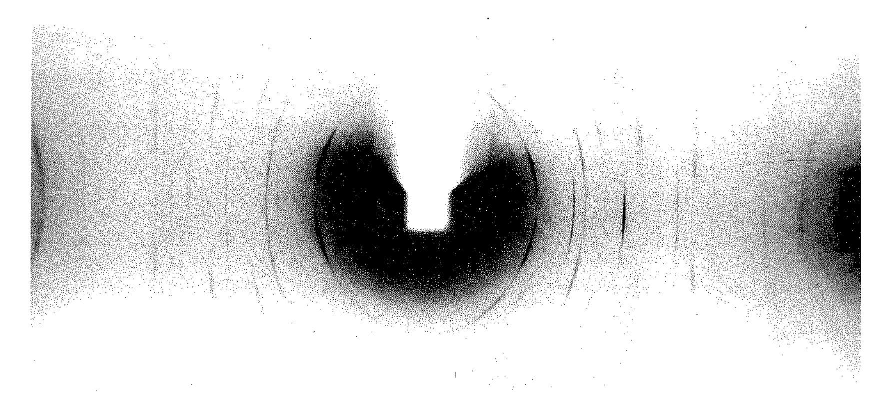


Fig. 1. — Cliché de diffraction d'un monocristal de MoO_3 réduit monté selon son axe d'allongement $[001]_3$. Les renforcements d'anneaux Debye-Scherrer dus au réseau de MoO_2 sont répartis sur des strates correspondant au paramètre des rangées $[122]_2$.

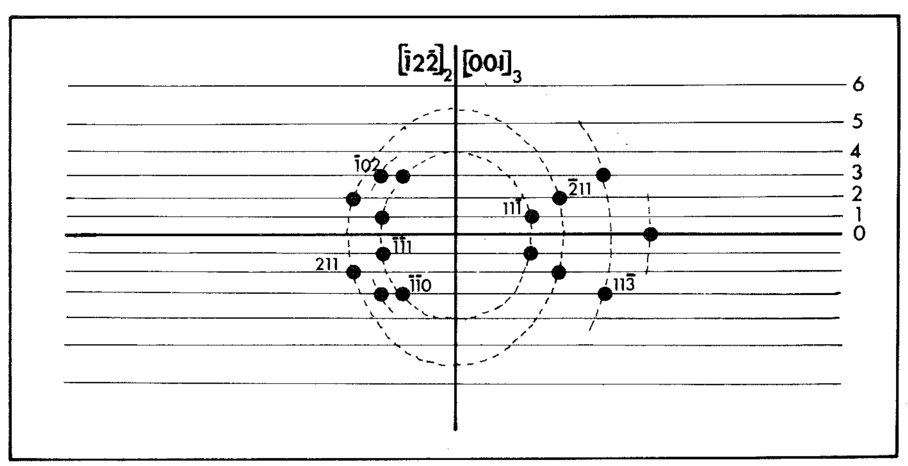


Fig. 2. — Indexation possible du cliché de la figure 1.

(*c*) Quel que soit l'axe $[010]_3$, $[001]_3$ selon lequel le solide est monté, la symétrie des « taches » de MoO_2 par rapport à la strate O, traduit l'existence d'un plan de symétrie pour l'ensemble des cristallites de MoO_2; comme, dans la structure de MoO_2, il n'existe pas de miroirs perpendiculaires à $[122]_2$, $[\bar{1}\,2\,\bar{2}]_2$ ou $[100]_2$ ceci conduit à admettre que cette symétrie provient de la disposition dans l'habitus de l'ensemble des cristallites.

L'interprétation la plus logique d'un tel fait expérimental suppose que cette disposition est liée à la symétrie du réseau orthorhombique initial : le cristal de trioxyde ne se transforme pas

en cristallites de dioxyde présentant tous la même orientation (aux facteurs de désorientation près) mais au plus en huit ensembles de cristallites se déduisant les uns des autres dans une opération de symétrie du cristal initial. Il en résulte une pseudo symétrie binaire de chacun des axes $[\bar{1}\,2\,\bar{2}]_2$, $[122]_2$, $[100]_2$ qui fait apparaître un miroir sur les clichés de diffraction.

(*d*) La grande fragilité du monocristal de MoO_3 vis-à-vis des chocs mécaniques ou thermiques rend ce dernier très facilement clivable en un grand nombre de cristallites possédant tous l'axe $[001]_3$ commun; dans certains cas sont alors obtenus de véritables clichés de cristal tournant (autour de $[001]_3$) alors même que le solide est resté fixe par rapport au rayonnement X; l'application de contraintes mécaniques ou thermiques fortes (en particulier en cours même de réaction) risque donc, tout en soulignant la texture dans [001], de masquer la véritable nature topotactique de la transformation.

En conclusion, cette étude radiocristallographique laisse présager la nature topotactique de la transformation de MoO_3 en MoO_2. Néanmoins, à notre avis, trois causes au moins se superposent pour provoquer la désorientation des cristallites et rendre moins explicite la manifestation expérimentale idéale d'une telle relation structurale :

1° le transfert de matière mis en jeu par la réaction qui peut modifier la position des cristallites dans l'espace bien que les conditions opératoires soient choisies pour en limiter les effets (vitesse extrêmement faible);

2° la grande fragilité du cristal de MoO_3 (*cf. d*);

3° l'existence de la pseudosymétrie des cristallites de MoO_2 dans la matrice de MoO_3 (*cf. c*).

Une question se pose encore : le basculement structural a-t-il lieu directement de la structure de MoO_3 à celle de MoO_2, ou, au contraire, le passage se fait-il progressivement par l'intermédiaire des oxydes non stœchiométriques supérieurs de composition proche de celle de MoO_3 ? Nous poursuivons actuellement ces travaux en recherchant s'il existe des relations structurales au cours des passages $Mo_9O_{26} \rightarrow MoO_2$; $Mo_8O_{23} \rightarrow MoO_2$, et $Mo_4O_{11} \rightarrow MoO_2$ d'une part par radiocristallographie et d'autre part par microscopie et diffraction électroniques.

(*) Séance du 31 octobre 1977.

(1) Les phases MoO_3 (habitus) et MoO_2 sont représentées par les indices 3 et 2.

(2) O. BERTRAND et L. C. DUFOUR, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 315.

(3) Une erreur liée à un manque de précision dans la détermination des distances des strates sur les premiers clichés obtenus nous avait conduits à admettre le paramètre 14.3 Å correspondant à $[10\bar{2}]_2$; dans la Note référencée en (2), $[10\bar{2}]$ doit donc être corrigé en [122]; dans ce même texte, lire (010) à la place de (100) à l'avant dernière ligne p. 315 et à la huitième ligne, p. 317.

(4) B. G. BRANDT et A. C. SKAPSKI, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 661.
(5) N. FLOQUET, *Thèse de Spécialité*, Dijon, 1977.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides
L.A. 23, *C.N.R.S.*, *Faculté des Sciences Mirande*, 21000 *Dijon*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline d'un composé nématogène : le p-méthoxy-p'-butyl tolane.* Note (*) de **Michel Cotrait**, présentée par M. Jean Wyart.

Le *p*-méthoxy-*p'*-butyl tolane ($C_{19}H_{20}O$) cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial C *c* avec les paramètres : $a=21{,}72$; $b=10{,}17$; $c=14{,}64$ Å; $\beta=94{,}9°$ et $Z=8$. Dans le cristal les molécules sont alignées suivant une direction unique parallèle au plan $x\,O\,z$. La cohésion cristalline est assurée par des interactions de plusieurs types : interactions entre un noyau phényle et un groupe $-C\equiv C-$, interactions dipolaires entre groupes méthoxy antiparallèles et distants de 3,4 Å, nombreuses interactions dues aux forces de dispersion.

The p-methoxy-p'-butyl-tolan ($C_{19}H_{20}O$) *crystallizes in the monoclinic system, space group* C *c* ($Z=8$) *with following parameters:* $a=21.72$; $b=10.17$; $c=14.64$ Å; $\beta=94.9°$. *The molecules in the crystal are aligned along a single direction parallel to the* $x\,O\,z$ *plane. Crystal cohesion can be attributed to interactions of different kinds: interaction between a phenyl ring and a* $-C\equiv C-$*group; dipolar interactions between antiparallel* 3.4 Å *distant methoxy groups; numerous interactions due to dispersion forces.*

Le *p*-méthoxy-*p'*-butyl tolane appartient à la famille de composés dont la forme générale est la suivante :

$$CH_3-O-\langle\varphi\rangle-C\equiv C-\langle\varphi\rangle-R$$

où R est une chaîne aliphatique.

Pour certaines longueurs de la chaîne, ces composés présentent une phase nématique ([1]). C'est le cas pour le composé étudié où $R=C_4H_9$ ($T_f=49{,}5°C$), désigné ici sous le nom de tolane (IV), et qui présente une phase nématique à 42,5°C. Dans un récent article ([2]) nous avons présenté les structures cristallines des tolanes (I) ($R=CH_3$, $T_f=124{,}3°C$) et (II) ($R=C_2H_5$, $T_f=72{,}8°C$) qui ne présentent pas de phase mésomorphe; celle du tolane (III) ($R=C_3H_7$, $T_f=66°C$) nématogène est partiellement résolue.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE ET AFFINEMENT. — Le tolane (IV) cristallise dans le système monoclinique avec comme paramètres : $a=21{,}718$ (6); $b=10{,}171$ (5); $c=14{,}640$ (7) Å et $\beta=94{,}93°$ (5), $Z=8$, groupe spatial C *c* ou C 2/*c*.

La décroissance très rapide des intensités avec l'angle θ de Bragg, due à une agitation thermique très élevée à la température ambiante (20°C) nous a conduit à limiter cet angle à 42°. Environ 1 000 réflexions ont été collectées avec un diffractomètre « Siemens » à partir d'un petit monocristal pour la radiation CuK_α. La distribution statistique des intensités est nettement de type centré; c'est pourquoi nous avons d'abord opté pour le groupe spatial C 2/*c* corroboré par le nombre de molécules par maille ($Z=8$). Les méthodes directes n'ont pas permis de résoudre la structure dans ce groupe.

En fait, l'étude détaillée de la fonction de Patterson s'est montrée en faveur du groupe spatial C *c* (deux molécules indépendantes). Les méthodes directes n'ont pas permis de résoudre la structure. La structure a été déterminée à partir de l'étude de la fonction de Patterson et des sections de Fourier successives. Sa résolution fut fort laborieuse par suite du flou de la densité électronique dû à l'agitation thermique élevée (le coefficient moyen d'agitation thermique déterminé par la méthode de Wilson est $B_M=6{,}2$ Å^2). Si les noyaux aromatiques des molécules A et B ont pu être positionnés sans trop de difficultés, il n'en fut pas de même pour les chaînes butyle : il est en effet probable qu'elles adoptent plusieurs

conformations difficilement identifiables comme cela fut déjà observé pour d'autres composés mésomorphogènes [(3), (4), (5)] et correspondant probablement à un désordre dynamique.

Nous avons choisi la conformation qui s'accordait le mieux aux sections de densité électronique. L'affinement de la structure a été effectué avec des facteurs d'agitation thermique isotropes B_i pour les atomes appartenant à l'extrémité propyle de la chaîne butyle R et des facteurs anisotropes B_{ij} pour les autres atomes. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été introduits. Le facteur de reliabilité final est R = 0,15.

TABLEAU

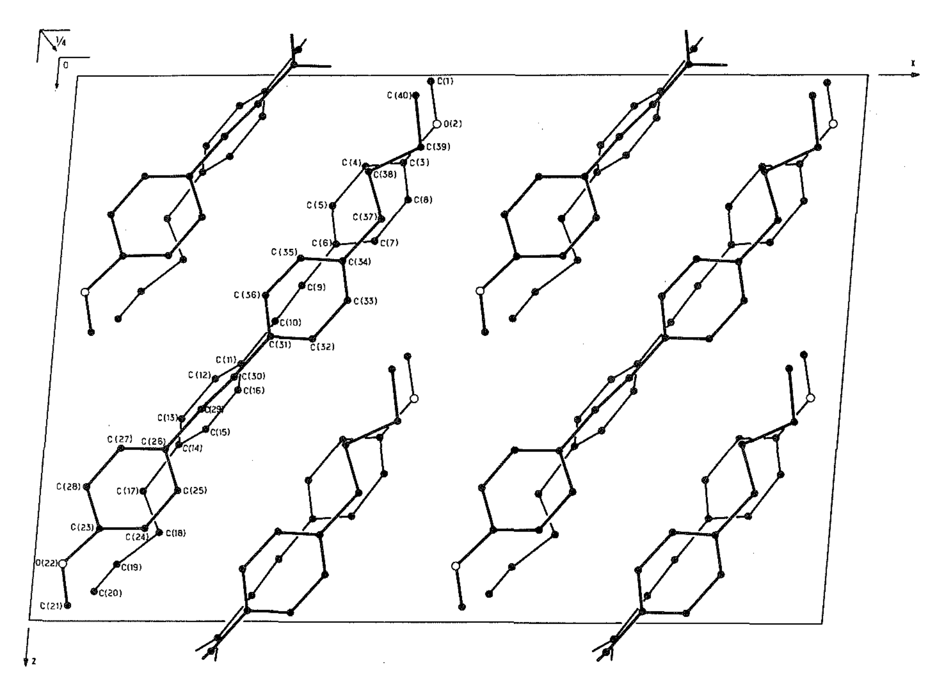
Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope (G × 10^4).

	X	Y	Z	Bi(Å^2)	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	438	003	015		58	217	134	– 34	38	–97
O(2)	449	091	090		48	260	94	– 9	12	– 1
C(3)	412	088	161		39	163	107	– 25	–13	5
C(4)	366	–002	169		53	215	112	– 14	36	–67
C(5)	329	002	243		58	228	124	– 59	25	–32
C(6)	337	101	309		39	207	100	17	– 1	8
C(7)	384	191	302		50	166	117	– 17	56	54
C(8)	421	186	230		61	209	137	– 27	60	8
C(9)	300	104	387		53	208	125	8	7	6
C(10)	271	117	453		37	195	97	16	11	38
C(11)	235	124	530		39	203	93	22	14	–13
C(12)	203	017	557		40	182	105	5	22	67
C(13)	166	029	631		52	202	106	0	34	8
C(14)	165	147	678		67	271	95	– 35	86	34
C(15)	197	253	652		75	235	134	20	69	–30
C(16)	233	243	577		51	194	100	19		
C(17)	124	156	763	17.6						
C(18)	148	234	836	31.1						
C(19)	091	200	898	25.7						
C(20)	071	307	939	22.2						
C(21)	046	764	972		65	269	122	– 44	20	–141
O(22)	033	680	895		64	270	119	– 44	47	– 15
C(23)	074	675	832		54	195	132	– 32	–23	– 9
C(24)	132	737	832		48	216	67	– 32	– 2	33
C(25)	169	718	762		43	199	90	24	1	33
C(26)	150	642	685		51	97	97	23	– 2	29
C(27)	093	577	684		43	148	139	– 15	7	11
C(28)	056	597	754		54	204	117	– 7	– 2	3
C(29)	189	622	612		47	143	105	10	– 3	– 2
C(30)	226	625	554		40	111	110	– 29	2	– 23
C(31)	267	624	480		55	164	88	14	25	1
C(32)	319	705	484		53	214	105	– 41	43	– 25
C(33)	357	699	412		65	290	242	– 90	52	–102
C(34)	349	616	339		77	392	119	–148	85	–108
C(35)	296	535	333		69	343	92	– 15	24	– 79
C(36)	256	540	404		46	201	117	– 13	–20	– 5
C(37)	393	603	261	19.0						
C(38)	372	550	180	24.7						
C(39)	435	582	136	20.9						
C(40)	421	599	037	20.6						

Les coordonnées atomiques *x*, *y*, *z* et les facteurs B_i et β_{ij} sont rassemblés dans le tableau; la projection de la structure sur le plan *x* O *z* est représentée sur la figure.

DISCUSSION. — En ce qui concerne la partie centrale de la molécule, longueurs de liaisons et angles de valence ont des valeurs en accord avec celles observées pour les tolanes (I) et (II) quoique moins précises ($\sigma \simeq 0{,}02$ Å dans le cas présent). Pour ce qui est des chaînes butyle par contre ces valeurs s'écartent notablement des valeurs normales par suite de l'agitation thermique très élevée.

Les molécules ne sont pas planes ainsi que nous l'avions souligné pour les tolanes (I) et (II). L'angle formé par les deux cycles est de 20° pour la molécule A et de 8° pour la molécule B.



L'arrangement des molécules tel qu'il apparaît sur la figure présente des caractères communs avec plusieurs composés mésomorphogènes [(3), (5), (9)];

— elles sont alignées suivant une direction unique sensiblement parallèle à un plan principal (ici la rangée [102]);

— elles sont disposées antiparallèlement les unes par rapport aux autres. C'est notamment le cas ici pour les deux molécules indépendantes A et B disposées tête-bêche.

Les interactions assurant la cohésion cristalline sont essentiellement les suivantes :

1° interactions entre le groupe central $-C\equiv C-$ et un noyau phényle voisin non observées pour les tolanes (I) et (II) non nématogènes;

2° interactions de type dipolaire entre groupements méthoxy voisins et sensiblement antiparallèles, situés à environ 3,4 Å l'un de l'autre, déjà observées pour d'autres composés mésomorphogènes [(2), (9), (10)].

Ces deux types d'interactions contribuent à assurer la cohésion cristalline dans des feuillets bidimensionnels parallèles au plan (201). Entre ces feuillets, elle résulte très probablement de multiples interactions de faible énergie (forces de dispersion).

Pour évaluer l'importance relative des diverses interactions dans la cohésion cristalline, il serait bon de s'affranchir du désordre dynamique et d'effectuer une étude à basse température.

D'un autre point de vue, il serait intéressant de mettre en évidence les mouvements de la chaîne butyle dans le cristal. C'est vers ces deux aspects que nous comptons orienter nos futures recherches.

(*) Séance du 7 novembre 1977.

(1) J. MALTHETE, J. LECLERCQ, M. DVOLAITZKY, M. GABARD, J. BILLARD, V. PONTIKIS et J. JACQUES, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 23, 1973, p. 215-222.
(2) M. COTRAIT, C. DESTRADE et H. GASPAROUX, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 39, 1977, p. 159-172.
(3) J. DOUCET, J. P. MORNON, R. CHEVALIER et A. LIFCHITZ, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1701-1710.
(4) W. R. KRIGBAUM et T. TAGA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 28, 1973, p. 85-89.
(5) M. COTRAIT, C. DESTRADE et H. GASPAROUX, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 2704-2707.
(6) J. L. GALIGNE et J. FALGUEIRETTES, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 1523-1529.
(7) J. L. GALIGNE, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 1977-1984.
(8) W. R. KRIGBAUM, Y. CHATANI et G. BARBER, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 97-102.
(9) W. R. KRIGBAUM et G. BARBER, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 1884-1890.
(10) M. COTRAIT et P. MARSAU, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 2993-2997.

Laboratoire de Cristallographie et Physique cristalline, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés complexantes de l'acide thio-2-violurique.* Note (*) de **Jean-Marie Degorre, Jean Hennion** et **Jacques Nicole,** présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons poursuivi l'étude des propriétés complexantes de l'acide thio-2-violurique avec les ions divalents suivants (Ni, Co, Fe, Pb) par pHmétrie dans tous les cas et par spectrophotométrie visible dans le cas du fer, à la température de 25°C et pour une force ionique 0,1 M ($NaNO_3$).

Selon les cations, les complexes en solution sont du type $M(AH_2)^+$ et $M(AH_2)_2$ (Ni et Co), $M(AH_2)_3^-$ (Fe) et $M((AH_2)_2(AH_3)_2)$ (Pb).

De plus, pour le plomb, selon le domaine de pH, 2 composés peu solubles sont obtenus : $M((AH_2)_2(AH_3)_2)$ et $M(AH_2)_2$ qui dérive du précédent par neutralisation avec la soude.

We continued the study of complexing properties of 2-*thio-violuric acid when confronted with such divalent ions as* Ni, Co, Fe, Pb, *thanks to pHmetry in all cases and visible spectrophotometry as concerns iron to a temperature of* 25°C, *at an* 0.1 M *ionic strength* ($NaNO_3$).

Depending upon the cations, the soluble complexes are of the following type: $M(AH_2)^+$ *and* $M(AH_2)_2$ (Ni *and* Co), $M(AH_2)_3^-$ (Fe) *and* $M((AH_2)_2(AH_3)_2)$ (Pb).

In the latter case, depending on the range of pH, 2 hardly soluble complexes are obtained: $M((AH_2)_2(AH_3)_2)$ *and* $M(AH_2)_2$ *the latter being derived from the former through soda neutralization.*

Il existe peu de travaux sur les propriétés complexantes de l'acide thio-2-violurique vis-à-vis des cations utilisés [(1), (3), (5)] la majeure partie des résultats concerne la détermination quantitative des métaux avec les dérivés N-substitués de cet acide [(2), (4)] par formation de composés peu solubles.

Nous avons continué notre précédent travail (6) en étudiant la complexation des ions divalents Ni, Co, Fe et Pb avec l'acide thio-2-violurique par pHmétrie et conductimétrie mais aussi par spectrophotométrie visible lorsque les complexes sont fortement colorés.

I. Complexes du nickel II et du cobalt II. — Quel que soit le cation considéré, l'interaction se traduit par l'apparition d'une teinte jaune nettement moins prononcée que dans le cas des ions Cu^{2+}.

L'étude qualitative par conductimétrie montre qu'indépendamment du sens d'addition des réactifs, les pentes obtenues sont aussi plus faibles que celles trouvées pour Cu^{2+}, et par conséquent des complexes de moindre stabilité.

L'analyse des courbes de conductances indique la formation de deux complexes successifs de rapports métal/acide égaux à 1/1 et 1/2 pour le nickel; par contre, un seul complexe semble se former avec Co^{2+} de rapport 1/2.

Par pHmétrie, à force ionique constante (0,1 M $NaNO_3$), pour une concentration en acide constante ($5 \cdot 10^{-3}$ M/l) et des quantités variables en ions métalliques mais identiques à celles de notre précédente Note (6), nous observons que le premier saut de pH correspond toujours à la neutralisation de la première acidité quel que soit le rapport M^{2+}/acide considéré, mais que la variation de pH, par rapport à la neutralisation de l'acide seul, est moindre que celle avec les ions cuivriques.

En utilisant la fonction de formation de Bjerrum et la méthode de Rossotti et Rossotti pour la détermination des constantes de stabilité, nous avons obtenu les valeurs indiquées dans le tableau I.

La faible stabilité du complexe $CoAH_2^+$ a nécessité un excès d'ions cobalteux pour favoriser sa formation et améliorer la précision de la valeur de la constante. Il faut noter de plus une oxydation progressive du complexe $Co(AH_2)_2$ en fonction du temps.

TABLEAU I

M/A	Nickel	Cobalt
1/1	$3,2.10^3$	$4,10.10^2$ $3,83.10^2$ (excès Co^{2+})
1/2	$7,7.10^5$	$5,9.10^4$

II. COMPLEXE DU FER DIVALENT. – L'interaction des ions ferreux avec l'acide thio-2-violurique ou ses sels alcalins se traduit par l'apparition immédiate d'une teinte bleue s'accentuant quand le pH croît.

Les mesures conductimétriques montrent la formation d'un seul complexe de rapport acide/Fe^{2+} égal à 3/1 quel que soit le sens d'addition.

A la différence des réactions avec le cuivre, le nickel et le cobalt, la formation de complexe de teinte très différente de celle des réactifs d'une part, et l'absence d'interférences avec les sels neutres d'autre part, permet l'utilisation de la spectrophotométrie dans le visible.

Le complexe présente un maximum d'absorption à 615 nm, d'autant plus marqué que le pH se trouve dans la zone 4,5-5. Nous avons fixé le pH à la valeur 4,64 pour une force ionique 0,1 M.

La méthode de Job, utilisée à plusieurs longueurs d'onde, quoique ne permettant pas dans ce cas le calcul de la constante, confirme la présence d'un seul complexe non condensé vu l'allure caractéristique de la courbe. Nous avons déterminé la constante apparente K′ par la méthode de la densité optique normalisée à la fois pour une concentration constante en ion métallique et en coordinat total et par la méthode des dilutions. La constante réelle K, à la force ionique considérée, s'en déduit simplement en corrigeant la concentration du coordinat à pH 4,64 par le terme

$$\left(+\frac{\{H^+\}}{k_M}\right)^3.$$

En pHmétrie, pour plusieurs concentrations constantes en acide thio-2-violurique, la neutralisation des mélanges Fe^{2+}-acide, par la soude et par l'acide nitrique, permet d'explorer un large domaine de pH. La représentation graphique de la fonction $\log[\bar{n}/(3-\bar{n})]=f(\log AH_2^-)$ ne fournit qu'une droite unique de pente 3 pour toutes les concentrations du coordinat.

Le tableau II résume les valeurs obtenues par les différentes méthodes :

TABLEAU II

Méthode D.O. normalisée	Méthode des dilutions	pHmétrie
$1,24.10^9$	$1,67.10^9$	$1,11.10^9$

Nous n'avons pas tenu compte du terme correctif dû à l'espèce $FeOH^+$ du fait que sa concentration est toujours inférieure à 1 ‰ de celle des ions Fe^{2+}.

III. COMPLEXES DU PLOMB DIVALENT. – L'addition de nitrate de plomb à une solution d'acide thio-2-violurique fait apparaître une teinte jaune différente de celle de la solution d'acide seul.

Les mesures conductimétriques indiquent la formation d'un seul composé contenant 4 moles d'acide pour 1 atome de plomb. Aucune précipitation n'intervient pour les concentrations utilisées (10^{-4} m/l).

La neutralisation des mélanges Pb^{2+}-acide dans lesquels la concentration en acide est fixée à 10^{-4} M/l se fait par addition, soit d'acide nitrique, soit de soude. Nous constatons, dans ce dernier cas, la formation de précipités. Tant que le rapport acide/Pb^{2+} est inférieur à 4, un précipité jaune orangé apparaît avant la première inflexion. Pour des rapports supérieurs, un précipité gris-violet se forme spontanément avant toute addition de soude, puis disparaît au profit du précédent dès que commence la neutralisation.

En nous servant de la neutralisation par l'acide nitrique, nous pouvons à l'aide de la relation

$$4 \log (AH_2^-) + 2 \log (H^+) = f\left(\log \frac{\bar{n}}{4-\bar{n}}\right)$$

déterminer la constante du composé $Pb(C_4N_3O_3SH_2)_2 (C_4N_3O_3SH_3)_2$.

$$K = 1,05 \cdot 10^{20}.$$

Par neutralisation de ce composé, nous obtenons le précipité jaune orangé de formule : $Pb(C_4N_3O_3SH_2)_2, 3 H_2O$.

En conclusion, il s'avère que l'acide thio-2-violurique se comporte comme un coordinat bidentate au même titre que les acides nitroso-barbituriques. Les mêmes complexes sont obtenus pour Ni, Cu, Co et Fe avec le même ordre de stabilité. Par contre, il se différencie en ce qui concerne le plomb avec lequel il forme des complexes peu solubles. Il semble que le soufre joue un grand rôle dans cette formation.

(*) Séance du 31 octobre 1977.

(1) R. S. Chawla et R. P. Singh, *Mikrochim. Acta*, 1970, p. 332.
(2) R. P. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, 36, 1959, p. 198.
(3) Toropova, Timofeeva et Evteeva, *Z. Anal. Khim*, 26, 1971, p. 1545.
(4) Gambhir et R. P. Singh, *Proc. Ind. Ac. Sc. India*, 23 A, 1940, p. 330.
(5) R. Lal et S. Dutt, *Proc. Nat. Inst. Sc. India*, 3, 1937, p. 377.
(6) J. M. Degorre, J. Hennion et J. Nicole, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 671.

J.-M. D. et J. N. :
E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve-d'Ascq*;
J. H. :
U.E.R. de Chimie,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Constante d'extraction de paires d'ions entre amines β-adrénolytiques et colorants sulfoniques.* Note (*) de **Jean-Pierre Dubost, Jean-Claude Colleter** et **Jean-Jacques Giraud,** présentée par M. René Truhaut.

L'étude théorique conduit à une nouvelle méthode spectrophotométrique de détermination des constantes d'extraction par le chloroforme de paires d'ions formés par action de la tropéoline OO ou du bleu patenté V sur quelques amines à activité β-adrénolytique. Ce travail montre également que les paires d'ions sont très dissociées en phase aqueuse et que la sensibilité de la réaction avec le bleu patenté V est supérieure car l'absorption de ce colorant est plus grande.

The theoretical study leads to a new spectrophotometric determination method of ion-pairs extraction constants by chloroform. These ion-pairs are formed by action of tropaeolin OO or food blue-3 on some β-adrenergic blocking amines. This work also shows that ion pairs are really dissociated in aqueous phase and that the reaction's sensibility with food blue-3 is increased because of the greater absorbancy of the dye.

La formation de paires d'ions extractibles par un solvant organique, notamment par réaction d'un colorant organique acide avec une amine (ou d'un anion coloré avec un cation ammonium),a fait l'objet de diverses publications [([3]) à ([9])].

L'extraction par le chloroforme et les solvants analogues est particulièrement utilisée pour des applications analytiques.

Ayant poursuivi un travail sur les paires d'ions entre anions chlorure et cations ammonium correspondants à des dérivés β-adrénergiques ([1]), nous avons voulu examiner le comportement de ces mêmes amines en présence de colorant du type sulfonique, la tropéoline OO et le bleu patenté V.

Nous avons donc élaboré une méthode spectrophotométrique qui permet d'une part de montrer que les paires d'ions étudiées ont un coefficient de partage très élevé et donne d'autre part la valeur numérique des constantes d'extraction.

En solution aqueuse un colorant à caractère acide AH réagit sur la base B° pour donner après échange du proton, un équilibre de formation d'une paire d'ion $BH^+ + A^- \rightleftarrows BHA$.

Par mise en contact avec un solvant organique, $HCCl_3$ par exemple, cette paire d'ion est extraite (pratiquement aucun ion A^- ou BH^+ ne l'est). La répartition entre les deux phases dépend des concentrations initiales en colorant C_A^0, en base C_B^0, des volumes V de la phase aqueuse et V' de la phase organique ainsi que des constantes d'équilibre :

$$K_1 = \frac{(A^-).(H^+)}{(AH)}, \qquad K_2 = \frac{(B^0).(H^+)}{(BH^+)},$$

$$K_c = \frac{(BH^+).(A^-)}{(BHA)}, \qquad D = \frac{(BHA)_{org}}{(BHA)_{aq}}.$$

L'extraction de la paire par le solvant organique est caractérisée par la constante d'équilibre K_{ex} :

(1) $$BH^+_{aq} + A^-_{org} \rightleftarrows BHA_{org}, \qquad K_{ex} = \frac{(BHA)_{org}}{(BH^+)_{aq}(A^-)_{aq}} = \frac{D}{K_c}.$$

Le coefficient d'absorption moléculaire de la paire d'ions en phase organique n'étant pas connu rigoureusement, les mesures d'absorbance seront donc faites sur la phase aqueuse, dans le visible, ou seul le colorant absorbe.

L'adjonction de quantités croissantes de BH^+ ne modifie pas l'absorbance donc les coefficients d'absorption du colorant A^- libre ou du colorant associé à BH^+ sont les mêmes. On pose $(A^-)_{T_{aq}} = (A^-)_{aq} + (BHA)_{aq}$; ε_1, ε_2 étant les coefficients d'absorption de A^- ε'_1 et ε'_2 étant ceux de AH, et DO_1 et DO_2 étant les absorbances pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2, on a

$$(2) \qquad (AH)_{aq} = \frac{\varepsilon_1 DO_2 - \varepsilon_2 DO_1}{\varepsilon'_1 \varepsilon_2 - \varepsilon'_1 \varepsilon_2} \quad \text{et} \quad (A^-)_{T_{aq}} = \frac{\varepsilon'_2 DO_1 - \varepsilon'_1 DO_2}{\varepsilon'_1 \varepsilon_2 - \varepsilon'_1 \varepsilon_2},$$

on en déduit :

$$(3) \qquad (BHA)_{org} = [C_A^0 - (A^-)_{T_{aq}} + (AH)] \frac{V}{V'}$$

et

$$(4) \qquad (BH^+)_{T_{aq}} = [C_B^0 - (BHA)_{org}] \frac{V'}{V} = (BH^+)_{aq} + (BHA)_{aq}.$$

En choisissant un pH tel que $(B^0)_{aq} = 0$ ce qui entraîne $(B^0)_{org} = 0$ et tel que $(AH)_{org} = 0$ il vient d'après (1) :

$$(5) \qquad \frac{1}{K_{ex}} = \frac{[(BH^+)_{T_{aq}} - (BHA)_{aq}]\,[(A^-)_{T_{aq}} - (BHA)_{aq}]}{(BHA)_{org}}.$$

En introduisant le coefficient de partage D

$$(6) \qquad \frac{1}{K_{ex}} = \frac{(BH^+)_T (A^-)_T}{(BHA)_{org}} - \frac{1}{D}[(BH^+)_{T_{aq}} + (A^-)_{T_{aq}}] + \frac{1}{D^2}(BHA)_{org}$$

Cette équation s'écrit sous la forme

$$y = a x^2 - b x + c$$

en posant $y = 1/K_{ex}$, $x = 1/D$ et en définissant les paramètres

$$a = (BHA)_{org}, \qquad b = [(BH^+)_{T_{aq}} + (A^-)_{T_{aq}}]$$

et

$$c = \frac{(BH^+)_{T_{aq}} (A^-)_{T_{aq}}}{(BHA)_{org}}.$$

En opérant avec des solutions différentes uniquement par leur concentration en base organique, on obtient des systèmes d'équations à deux inconnues x et y, les paramètres étant affectés des indices i et j :

$$y = a_i x^2 - b_i x + c_i,$$
$$y = a_j x^2 - b_j x + c_j.$$

Donc $(i)-(j)$ nous conduit à

(7) $$x^2(a_i-a_j)+x\,(b_j-b_i)+c_i-c_j=0.$$

La résolution fournit des valeurs statistiques de chaque racine. La moyenne des racines positives, indépendantes des conditions expérimentales,donne la valeur de x (donc de D) et ensuite de y (donc de K_{ex}).

L'étude expérimentale, publiée par ailleurs en détail ([2]) a confirmé ces prévisions théoriques.

Nous avons envisagé l'extraction de paires d'ions tropéoline-β-bloquant puis celle de paires d'ions bleu patenté V-β-bloquant.

Ce travail a porté plus particulièrement sur les dérivés suivants :

Pronéthanol [+ isopropylamino-1 (naphtyl)-2 éthanol-2, chlorhydrate], dichloroisoprotérénol [dichloro-3'.4'(phényl)-1 isopropyl amino-2 éthanol, chlorhydrate], alprénolol [*d*-isopropylamino-1 (allyl-2' phénoxy)-3 propanol-2, chlorhydrate], propranolol [*d*-isopropylamino-1 (naphtyloxy)-3 propanol-2,chlorhydrate], bupranolol [*d*-1 *t*-butylamino-1 (chloro 2' phénoxy)-3 propanol-2,chlorhydrate].

TABLEAU

Valeurs de log K_{ex}

	Tropéoline 00	Bleu patenté V
Pronéthanol (HCl)	5,06 ± 0,01	4,45 ± 0,01
Dichloroisoprotérénol (HCl)	4,75 ± 0,01	4,37 ± 0,01
Alprénolol (HCl)	5,44 ± 0,01	4,66 ± 0,01
Propranolol (HCl)	5,46 ± 0,01	4,70 ± 0,01
Bupranolol (HCl)	5,87 ± 0,01	5,00 ± 0,01

CONCLUSION. – Les médicaments β-adrénolytiques étudiés donnent avec la tropéoline OO et avec le bleu patenté V des paires d'ions extractibles par le chloroforme. L'étude spectrophotométrique de la phase aqueuse prouve que les coefficients de partage sont très élevés.

Les constantes d'extraction ont des valeurs très voisines (tableau) : pour les paires d'ions avec la tropéoline OO, log K_{ex} varie de 4,75 à 5,87, pour le bleu patenté V, log K_{ex} varie de 4,37 à 5,0.

A notre connaissance, l'utilisation du bleu patenté V en vue d'applications analytiques n'a pas été proposée à ce jour. Notre étude montrant que les constantes d'extraction de paires d'ions avec des dérivés β-adrénolytiques sont du même ordre que celle de la tropéoline OO, réactif classique, et que son absorption est supérieure ($\varepsilon_{\lambda_{Max}}=105\,000$ mole^{-1}.cm^{-1}.l au lieu de $\varepsilon_{\lambda_{Max}}=21\,750$ mole^{-1}.cm^{-1}.l), il permettrait des dosages plus sensibles; ces développements sont en cours d'expérimentation.

(*) Séance du 14 novembre 1977.

(1) P. DALLET, J.-C. COLLETER, J.-J. GIRAUD et J.-P. DUBOST, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 115, 1976, p. 49.

(2) J.-P. DUBOST, Y. AUDRY, J.-C. COLLETER, Ph. DALLET et J.-J. GIRAUD, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1977 (à paraître).

(3) C. J. DIVATIA et J. A. BILES, *J. Pharm. Sci.*, 50, 1961, p. 916.

(4) F. MATSUI et W. N. FRENCH, *J. Pharm. Sci.*, 60, 1971, p. 287.

(5) NYBERG, *J. Pharm. Pharmacol.*, 22, 1970, p. 500.
(6) F. PELLERIN, J. A. GAUTHIER et O. BARRAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1027.
(7) RUMEAU, *Analysis*, 2, n° 6, 1973, p. 420.
(8) G. SCHILL, *Acta Pharm. Suecica*, 2, 1965, p. 13.
(9) G. SCHILL, *Acta Pharm. Suecica*, 2, 1965, p. 99.

Laboratoire de Chimie analytique,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques,
91, *rue Leyteire,*
33000 *Bordeaux.*

CHIMIE MINÉRALE. — *L'hexasélénohypodiphosphate d'argent* $Ag_4P_2Se_6$.
Note (*) de **Patrick Toffoli** et **Parviz Khodadad**, présentée par M. Jean Wyart.

L'hexasélénohypodiphosphate d'argent $Ag_4P_2Se_6$ a été préparé à partir des éléments. Il cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille sont : $a = 14{,}169$ Å, $b = 11{,}597$ Å et $c = 6{,}585$ Å; groupe spatial $P\,2_1\,2_1\,2_1$. Le diagramme de Debye et Scherrer est décrit.

$Ag_4P_2Se_6$ *has been prepared from the elements. It crystallizes in the orthorhombic system. Cell parameters are:* $a = 14.169$ Å; $b = 11.597$ Å *and* $c = 6.585$ Å; *space group* $P\,2_1\,2_1\,2_1$. *The powder data are given.*

INTRODUCTION. — De nombreux hexathiohypodiphosphates et hexasélénohypodiphosphates ont été préparés avec certains éléments de transition : V, Fe, Mn... ainsi qu'avec les éléments Zn, Cd,Hg, Sn, Pb... [(1), (2)]. Par contre, nous n'avons trouvé aucune publication concernant les composés de ce type relatifs aux éléments IB.

PRÉPARATION. — Le composé $Ag_4P_2Se_6$ a été préparé à partir des éléments de grande pureté et finement divisés (sauf pour le sélénium), mélangés en proportions stœchiométriques, mis en ampoule de silice vidée d'air et scellée. Cette ampoule a été chauffée par paliers successifs jusqu'à une température d'environ 500°C pendant 48 h. puis ramenée progressivement jusqu'à température ambiante.

Nous avons obtenu des cristaux en forme d'aiguilles parallélépipédiques de couleur rouge foncé et stables à l'air dans les conditions ambiantes. Certains de ces cristaux atteignent 1,5 mm dans leur plus grande dimension.

Une analyse chimique a été effectuée sur plusieurs cristaux de taille convenable à l'aide d'un spectromètre automatique dispersif en longueur d'onde (appareil « Camebax » de la Société « Cameca »). Les substances qui ont servi d'étalon sont : $Ag_4P_2S_7$ pour l'argent et le phosphore et Cu_3PSe_4 pour le sélénium. Les pourcentages massiques théoriques et expérimentaux figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

Élément	Théorique pour Ag_2PSe_3 (%)	Expérimental (%)
Ag	44,61	45,4
P	6,4	6,6
Se	49,0	48,0

En nous référant à la composition des différentes familles d'oxyacides de phosphore connues, la composition élémentaire Ag_2PSe_3 ne peut correspondre qu'au dérivé substitué de l'acide hypodiphosphorique. Nous retiendrons, *a priori*, la formule chimique $Ag_4P_2Se_6$, en attendant la preuve structurale, par analogie avec le composé du fer.

Une mesure de masse spécifique a été réalisée sur plusieurs cristaux dont les masses sont comprises entre 150 et 230.10^{-6} g, suivant une méthode mise au point au laboratoire. La masse spécifique moyenne est de 5,6 $g.cm^{-3}$.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — L'étude d'un monocristal a été entreprise à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement K_α du cuivre) afin de déterminer le groupe spatial ainsi que les constantes de la maille. Ces dernières ont ensuite été affinées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD4 » (rayonnement K_α du molybdène). Les paramètres de la maille sont : $a = 14{,}169$ Å, $b = 11{,}597$ Å, $c = 6{,}585$ Å avec un réseau de symétrie orthorhombique. Toutes les réflexions sont observées sauf celles répondant aux conditions suivantes : $h\,0\,0$, $h = 2n+1$; $0\,k\,0$, $k = 2n+1$; $0\,0\,l$, $l = 2n+1$; ceci est compatible avec le groupe spatial $P2_12_12_1$.

TABLEAU II

d_{hkl} (Å) observés	d_{hkl} (Å) théoriques	$h\ k\ l$	I (*) observées	d_{hkl} (Å) observés	d_{hkl} (Å) théoriques	$h\ k\ l$	I (*) observées
6,047	6,046	2 1 0	m	2,538	2,540	5 1 1	f
5,790	5,799	0 2 0	f	2,487	2,485	2 4 1	f
5,716	5,726	0 1 1	f	2,470	{ 2,471	3 4 0	f
5,307	5,309	1 1 1	m		2,468	1 3 2	
3,703	3,708	2 2 1	f	2,447	2,448	3 2 2	f
3,643	3,644	3 1 1	m	2,430	2,430	4 3 1	m
3,585	3,542	4 0 0	f	2,412	2,412	4 0 2	m
3,334	3,334	0 3 1	f	2,375	2,375	5 2 1	f
3,244	3,245	1 3 1	f		{ 2,363	2 3 2	f
3,198	3,200	3 2 1	f	2,360	2,361	6 0 0	
3,171	3,167	0 1 2	f		2,361	4 1 2	
3,121	3,120	4 0 1	f	2,313	2,314	3 4 1	f
3,105	3,091	1 1 2	f	2,204	2,204	2 5 0	f
3,020	3,023	4 2 0	F	2,181	2,183	6 1 1	f
3,018	3,017	2 3 1	F	2,159	{ 2,159	5 3 1	f
2,983	2,986	2 0 2	F		2,157	0 1 3	
2,893	2,892	2 1 2	f	2,149	2,151	1 4 2	m
2,875	2,863	0 2 2	f	2,147	2,148	5 0 2	m
2,805	2,807	1 2 2	f	2,111	2,112	5 1 2	m
2,746	2,747	4 2 1	f	2,097	2,097	2 0 3	m
2,721	2,724	3 3 1	F	2,062	2,063	2 1 3	m
2,701	2,701	3 0 2	m	2,053	2,053	0 2 3	f
2,655	{ 2,655	2 2 2	f	2,032	2,032	1 2 3	f
	2,654	0 4 1		2,016	2,015	6 3 0	f
2,632	2,631	3 1 2	m		2,014	5 2 2	
2,606	{ 2,608	1 4 1	m				
	2,603	5 0 1					

(*) I évaluées visuellement.

Compte tenu de la masse spécifique expérimentale et du volume de la maille, celle-ci contient 4 unités formulaires. Ce qui donne une masse spécifique théorique de 5,94 $g.cm^{-3}$.

Le diagramme de Debye et Scherrer de $Ag_4P_2Se_6$ a été obtenu avec une chambre de Guinier utilisant la radiation K α_1 du cuivre. Le tableau II donne l'interprétation du diagramme de poudre à partir des paramètres précédemment cités.

Nous continuons l'étude de ce composé en vue d'établir sa structure cristalline et la préparation de son homologue soufré.

(*) Séance du 14 novembre 1977.

(1) W. KLINGEN, R. OTT et H. HAHN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, n° 396, 1973, p. 271-278.
(2) W. KLINGEN, G. EULENBERGER et H. HAHN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, n° 401, 1973, p. 97-112.

Laboratoire
de Chimie générale et minérale,
Faculté de Pharmacie,
9, *rue Jean-Baptiste-Clément,*
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de quelques oxydes doubles de formule* Li_2MO_3; M = Ti, Sn, Ge, Mn. Note (*) de **Youssef Saikali,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les oxydes doubles Li_2MO_3 (M = Ti, Sn, Ge, Mn) ont été préparés par décomposition, à l'air ou dans un courant d'oxygène, de complexes oxaliques appropriés.

The double oxides Li_2MO_3 (M = Ti, Sn, Ge, Mn) *were prepared by decomposition, in air or oxygen current, of the appropriate oxalic complexes.*

1. INTRODUCTION. — Les oxydes doubles Li_2MO_3, où M représente un métal tétravalent tel que Ti, Sn, Ge, Mn sont connus. Selon Lang [(1), (2)] Li_2TiO_3 et Li_2SnO_3 sont isomorphes et possèdent deux variétés allotropiques; la forme α cristallise dans un système cubique à faces centrées et la forme β selon une structure monoclinique dérivant du C.F.C. type NaCl [(2), (3)].

Hoppe et coll. [(4), (5)] indiquent l'existence de trois phases Li_2MnO_3 : α-Li_2MnO_3 cubique à faces centrées, β-Li_2MnO_3 dont le réseau est hexagonal dérivant de NaCl, avec un ordre dans la distribution cationique et la variété γ-Li_2MnO_3 monoclinique, isotype de Li_2SnO_3.

Quant à Li_2GeO_3, Vollenkle et Wittmann (6) lui attribuent une structure orthorhombique isotype de Li_2SiO_3. Monnaye (7) retrouve cette forme mais infirme l'existence d'une variété cubique à face centrée annoncée par Budnikov (8).

La méthode générale utilisée pour la préparation de ces oxydes doubles consiste à faire réagir entre eux, et à l'état solide, les oxydes MO_2 et Li_2O [(7), (9)] ou encore l'oxyde MO_2 avec le carbonate du métal alcalin, solide ou fondu [(10), (11)]. Dans les deux cas des chauffages prolongés, à l'air ou dans un courant d'oxygène, à des températures allant de 800 à 1 200°C sont généralement nécessaires. Dans les deux cas aussi, un excès du sel de lithium se révèle indispensable, pour compenser sa sublimation, sous forme d'oxyde, au cours des recuits répétés.

Très récemment, Hoppe et Meyer (5) ont obtenu deux variétés α et β-Li_2MnO_3 par décomposition thermique de l'oxyde Li_3MnO_4.

Pour s'affranchir des inconvénients cités plus haut il nous a paru intéressant de préparer certains oxydes Li_2MO_3 par simple décomposition de complexes oxaliques appropriés. Les résultats obtenus font l'objet de cette Note.

2. PRÉPARATION DES COMBINAISONS DE DÉPART. — 2.1. *Dioxalatotitanate* (IV) *de lithium.* — Cet oxalate double a été préparé à partir du sel de potassium correspondant $K_2[TiO(C_2O_4)_2].2H_2O$, en précipitant d'abord l'oxalate $Ba[TiO(C_2O_4)_2]$ puis en réalisant la réaction de double décomposition suivante :

$$Ba[TiO(C_2O_4)_2] + Li_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + Li_2[TiO(C_2O_4)_2].$$

La solution du dioxalatotitanate de lithium est ensuite évaporée lentement à 50°C (12).

2.2. *Trioxalatostannate* (II) *de lithium ammonium.* — Des quantités équimoléculaires d'oxalate d'étain et d'oxalate de lithium sont dissoutes dans une solution d'oxalate d'ammonium selon la réaction

$$(NH_4)_2C_2O_4 + Li_2C_2O_4 + SnC_2O_4 \rightarrow (NH_4)_2Li_2[Sn(C_2O_4)_3].$$

On procède ensuite à une évaporation lente de la solution obtenue.

Le tétraoxalatogermanate (IV) de lithium ammonium a été préparé par une méthode inspirée du protocole opératoire indiqué par Arvedson [13].

2.3. *Dioxalatomanganate de lithium.* — Des proportions équimoléculaires d'acétate de manganèse et de carbonate de lithium ont été dissoutes dans de l'alcool éthylique additionné de quelques gouttes d'acide acétique.

La solution obtenue est ensuite ajoutée à une solution alcoolique d'acide oxalique; un solide renfermant 2 Li pour 1 Mn précipite aussitôt :

$$Mn\,(CH_3COO)_2 + Li_2CO_3 + 2\,H_2C_2O_4$$
$$\rightarrow Li_2\,[Mn\,(C_2O_4)_2] + 2\,HCH_3COO + CO_2 + H_2O.$$

Il convient de noter aussi que nous avons réussi à préparer un nouveau complexe oxalique de formule $Li_2\,[Pb\,(C_2O_4)_2]$ par un procédé rigoureusement identique.

Le rapport 2 Li pour 1 Mn et 2 Li pour 1 Pb dans ces complexes a été confirmé par analyse chimique. Le lithium a été dosé au moyen d'un spectrophotomètre d'émission de flamme Électro-synthèse type « PHF62A ».

3. Thermolyse des complexes précurseurs. Examen des résidus. — 3.1. Li_2TiO_3. — Porté à 600°C par chauffage progressif à l'air, l'oxalate complexe de lithium et de titane laisse un résidu amorphe aux rayons X; maintenu par contre à cette température pendant 24 h, il s'organise en un réseau de symétrie cubique à faces centrées attribuable à la phase α-Li_2TiO_3 décrite par Lang [1]. En prolongeant le recuit à 600°C ou en élevant la température jusqu'à 900°C, on constate seulement un amincissement des raies de diffraction X, qui traduit une amélioration de l'organisation cristalline.

En revanche, si on traite le métatitanate α-Li_2TiO_3 à 900°C pendant 16 h, on assiste à une apparition de raies de surstructure; le nouvel ensemble de raies ne peut alors s'indexer que selon un système monoclinique [3].

Nous avons remarqué, cependant, qu'en chauffant à une température supérieure à 1 050°C, pendant 48 h l'échantillon obtenu à 600°C puis en le trempant à l'air jusqu'à la température ambiante, les raies de surstructure disparaissent complètement. En contrepartie, il y a apparition d'une très faible quantité de TiO_2 rutile.

Ce phénomène peut s'interpréter de la manière suivante :

la phase α-Li_2TiO_3 cubique s'ordonne vers 950°C pour donner la phase β-Li_2TiO_3 monoclinique. Cette dernière semble être instable aux environs de 1 050°C et sa légère décomposition, expliquerait le retour à l'état désordonné α-Li_2TiO_3, puisque l'apparition de TiO_2 perturbe obligatoirement le rapport des cations (1/3 Li pour 2/3 Ti) dans les couches correspondantes [14].

Les études effectuées sur le spectre de fluorescence à 4 K de Li_2TiO_3 activé par Mn^{4+} [15] ont montré que dans la phase désordonnée préparée au-dessous de 900°C, l'activateur se place sur un seul site. Par contre, lorsque la préparation a lieu au voisinage de 950°C, il apparaît des raies supplémentaires imputables à la présence d'une surstructure.

3.2. Li_2SnO_3 *et* Li_2GeO_3. — Comme dans le cas de l'oxooxalatotitanate (IV) de lithium, la pyrolyse à l'air des combinaisons renfermant 2 Li pour 1 Sn ou 2 Li pour 1 Ge, aboutit aux oxydes Li_2SnO_3 et Li_2GeO_3 dès 600°C.

En effet, leurs diagrammes X sont constitués par une suite de raies larges traduisant une grande finesse cristalline; l'ensemble de raies du stannate s'indexe dans un système cubique à

faces centrées et correspond sans ambiguïté à la phase α-Li_2SnO_3 (2). En revanche, le spectre X du germanate de lithium s'identifie à une structure orthorhombique (6).

Aucun changement n'a été observé avec l'élévation de la température, dans le cas de Li_2GeO_3; cependant, les courbes d'ATD du métastannate révèlent à l'échauffement un pic endothermique se situant vers 720°C. Le résidu récupéré après poursuite du chauffage jusqu'à 900°C correspond, alors, à la variété β-Li_2SnO_3 (2).

3.3. Li_2MnO_3. — Décomposé progressivement à l'air, puis maintenu à des températures variant de 600 à 900°C, l'oxalatomanganate (II) de lithium conduit invariablement à un résidu biphasé. En effet, le produit ainsi obtenu est constitué par un mélange d'oxydes de lithium et de manganèse à l'état (III) et (IV) tel que Li_2MnO_3 et $LiMn_2O_4$.

Si, au contraire, on procède à une décomposition du complexe de départ vers 600°C, dans une atmosphère d'oxygène, une phase unique est obtenue. Les raies de diffraction de cette phase correspondent totalement à la variété β-Li_2MnO_3 (5). L'analyse chimique effectuée sur ce résidu (16) montre que le manganèse se trouve en totalité à l'état Mn (IV) (théorique : 47,03 p. cent, trouvé : 46,9). Par contre, le manganèse se réduit progressivement quand on poursuit le traitement à des températures supérieures à 600°C.

Enfin, nous avons envisagé d'étudier la thermolyse du complexe $Li_2\,[Pb\,(C_2O_4)_2]$; cependant nos observations ne nous permettent pas encore de conclure à l'existence d'un oxyde de lithium et de plomb.

4. Conclusion. — En définitive, la thermolyse de certains complexes appropriés préconisée par Paris (17) constitue une méthode avantageuse à plus d'un point, pour l'obtention d'une large gamme d'oxydes doubles, purs et à basses températures. En plus, il est aisé de remplacer le lithium par exemple par un autre métal alcalin. Par ailleurs, l'étude systématique des oxydes $M_nM'O_x$ (M = métal alcalin, M' = Al, Fe, Cr; n = 1,2 ou 3) et de leurs solutions solides est en cours.

Signalons également que nos combinaisons de départ, notamment celles qui renferment du plomb, du manganèse ou de l'étain, à côté du lithium, n'avaient pas été signalées jusqu'à ce jour, à notre connaissance du moins. Les analyses chimiques, radiocristallographiques, thermogravimétriques ainsi que les spectres infrarouges ont été effectuées; leurs résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

(1) G. Lanz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 267, 1954, p. 77.
(2) G. Lanz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 348, 1966, p. 246.
(3) J. F. Dorrian et R. Z. Newnham, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 179.
(4) M. Jansen et R. Hoppe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 397, 1973, p. 279.
(5) G. Meyer et R. Hoppe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 24, 1976, p. 257.
(6) H. Vollenkle et A. Wittmann, *Monatsh. Chem.*, 99, (1), 1968, p. 244.
(7) B. Monnaye, *Revue de Chimie minérale*, 12, 1975, p. 268.
(8) P. P. Budnikov et S. G. Tresvyatskii, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 99, (5), 1961, p. 761.
(9) R. Scholder, D. Rade et H. Schwarz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 364, 1969, p. 113.
(10) S. A. Kutolin et A. E. Sergeeva, *Russ. J. Phys. Chem.*, 39, 1965, p. 1474.
(11) A. Schmier et G. Sterr, *Naturwiss.*, 52, (13), 1965, p. 392.
(12) Y. Saikali, *Thèse Docteur ès sciences physiques*, Lyon, 1970.
(13) P. Arvedson et E. M. Larsen, *Inorganic Synthesis*, VIII, 1966, p. 34.

(14) G. A. Jonker, *Compounds in the System* Li_2O-TiO_2 *and their Stability*, (1), 1957, p. 413, Bermejo, Madrid.
(15) G. Villela, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1969.
(16) A. Lecerf, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 879.
(17) J. Paris et R. A. Paris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1138.

Laboratoire de Chimie minérale I,
associé au C.N.R.S. libanais,
Université libanaise,
Faculté des Sciences,
Hadeth,
Beyrouth,
Liban.

CHIMIE MINÉRALE. — *Monomolybdites des terres rares* Ln_2MoO_5 (Ln = La à Lu + Y). Note (*) de **Philippe-Henri Hubert,** présentée par M. Paul Laffitte.

Ces oxydes mixtes Ln_2MoO_5, contenant le molybdène au degré d'oxydation +4 sont obtenus soit par réaction à l'état solide, sous vide entre 1 200 et 1 400°C, soit par réduction des molybdates correspondants Ln_2MoO_6 par l'hydrogène, puis chauffage sous vide à haute température. La structure de ces monomolybdites n'a pu être établie par la seule utilisation des diagrammes de poudres.

Mixed oxides Ln_2MoO_5, *containing molybdenum at the degree of oxidation +4, are obtained either by solid state reaction in vacuum between 1,200 and 1,400°C or by reduction of corresponding molybdates* Ln_2MoO_6 *by hydrogen followed by heating in vacuum at high temperature. The structure of these monomolybdites could not be established by the use of powder X-Ray diagrams alone.*

I. INTRODUCTION. — Ayant consacré trois précédentes publications [(1), (2), (3)], aux oxydes mixtes de structure cubique que forme le molybdène à divers degrés d'oxydation (+4; +5 et +6) avec les éléments lanthanidiques et l'yttrium, nous exposerons, dans la présente Note, nos résultats relatifs aux monomolybdites résultant de la réaction, en proportions équimoléculaires, du bioxyde MoO_2 sur les oxydes Ln_2O_3 conduisant à la phase Ln_2MoO_5. Ces molybdites ont pu être préparés pour tous les éléments lanthanidiques et l'yttrium.

II. OBTENTION DES OXYDES MIXTES. — 1° L'obtention la plus commode de ces oxydes mixtes est celle que nous avions signalée dès 1964 (4) pour préparer le monomolybdite d'yttrium Y_2MoO_5 et qui consiste à chauffer en nacelle de platine sous vide secondaire dynamique un mélange des poudres d'oxydes en proportions équimoléculaires. La réaction entre ces oxydes démarre lentement vers 1 000°C et pour la rendre complète, il faut chauffer soit 5 h à 1 200°C soit 30 mn à 1 300°C, soit 5 mn à 1 400°C. En général on aboutit à un produit noir ou gris foncé, qui, d'après sa reprise de poids à l'oxydation correspond à la formule Y_2MoO_5.

TABLEAU I

Distances réticulaires principales de Sm_2MoO_5

d (Å)	Intensité	*d* (Å)	Intensité
3,65	f⁻	2,20	f⁻
3,28	F	2,18	f⁻
3,19	F	1,995	m
2,975	f⁻	1,985	m
2,895	f	1,915	m
2,81	f	1,735	f⁻
2,75	m	1,72	f
2,60	f	1,685	f⁺
2,27	f⁺	1,655	m (double)

2° Il est possible d'aboutir à cette phase monomolybdite par réduction d'un molybdate. En faisant réagir par exemple ($MoO_3 + Y_2O_3$) en proportions équimoléculaires à 1 200°C à l'air pour obtenir un molybdate, puis en chauffant ce dernier dans un courant d'hydrogène pendant une quinzaine de minutes à 800°C et en portant enfin le produit obtenu à 1 200°C sous vide secondaire, on voit se développer cette phase Y_2MoO_5, mais comme le taux de réduction est difficile à régler en utilisant l'hydrogène pur, on aboutit le plus souvent à un mélange de monomolybdite avec du molybdate (si la réduction a été insuffisante), ou avec du molybdène (si la réduction a été trop poussée).

III. Molybdites samariques et yttriques (Ln = Sm à Tb; Ln = Dy à Lu + Y). — Les monomolybdites Ln_2MoO_5 (pour Ln = Sm à Lu) présentent des structures proches de Y_2MoO_5 surtout pour les lanthanides yttriques (Ln = Dy à Lu) et leurs spectres X sont assez voisins de celui de Y_2MoO_5 ([5]). Le système de raies s'élargit progressivement lorsqu'on passe du samarium au lutécium. Il y a cependant une nette évolution de la structure et nous donnons à titre d'exemples les spectres des deux molybdites extrêmes Sm_2MoO_5 et Lu_2MoO_5 (tableaux I et II). Czeskleba [([6 a]), ([6 b])] a confirmé également la phase Yb_2MoO_5 dont le spectre X est voisin de celui de Lu_2MoO_5 (tableau II) et qui serait isotype, d'après cet auteur, de Yb_2ReO_5 qu'on peut indexer dans une structure pseudo-orthorhombique ([6 a]) ou dans une structure monoclinique ([6 b]) comme l'avaient proposé Muller et Roy ([7]). Nous référant alors à cette hypothèse, nous avons essayé de calculer les paramètres *a*, *b*, *c* (et sin β), correspondant à ces deux structures et ceci pour tous les monomolybdites du samarium au lutécium.

Tableau II

Distances réticulaires principales de Lu_2MoO_5

d (Å)	Intensité	*d* (Å)	Intensité	*d* (Å)	Intensité
5,7	tf	2,80	f	1,905	mF
5,05	ttf	2,71	mf	1,835	mF
3,72	ttf	2,64	F	1,685	f
3,5	f	2,6	tf	1,675	f
3,41	ttf	2,56	tf	1,62	f
3,16	TF	2,53	mf	1,61	f
3,075	TF	2,195	m	1,597	m
2,99	tf	2,12	f	1,585	m
2,86	f	2,09	f	1,57	f
2,82	mf	1,93	mF		

D'autre part aucune mesure de densité n'étant indiqué dans le travail de Czeskleba, pas plus d'ailleurs que dans celui de Muller et Roy ([7]) pour les rhénates IV de lanthanides lourds Ln_2ReO_5 avec Ln = Gd à Yb, nous avons pris la précaution de déterminer la densité de trois de nos phases (Sm_2MoO_5, Y_2MoO_5 et Yb_2MoO_5) par picnométrie sous vide dans le xylène à 20°C et trouvé :

$$\Delta = 7,10 \pm 0,05 \quad \text{pour} \quad Sm_2MoO_5,$$
$$\Delta = 5,55 \pm 0,05 \quad \text{pour} \quad Y_2MoO_5,$$
$$\Delta = 8,15 \pm 0,05 \quad \text{pour} \quad Yb_2MoO_5.$$

afin de nous assurer que l'hypothèse structurale que nous tentions d'adopter était légitime.

Or il s'est avéré que les densités trouvées pour ces trois molybdites conduisaient à un nombre de molécules par maille tout à fait incompatible aussi bien avec une structure pseudo-orthorhombique qu'avec une structure monoclinique. Il n'est donc pas raisonnable d'adopter de telles hypothèses de structures pour indexer les monomolybdites samariques et yttriques, comme l'avait fait Czeskleba dans le cas de Yb_2MoO_5.

IV. Molybdites cériques (Ln = La à Nd). — La réaction, en proportions équimoléculaires du bioxyde MoO_2 et du sesquioxyde Ln_2O_3, conduit dans le cas des

lanthanides cériques, à des produits dont le spectre X est notablement différent de ceux des monomolybdites des terres samariques ou yttriques. A titre d'exemple, nous reproduisons les spectres de La_2MoO_5 et de Nd_2MoO_5 (tableaux III et IV).

TABLEAU III

Distances réticulaires principales de La_2MoO_5

d (Å)	θ	Intensité	*d* (Å)	θ	Intensité	*d* (Å)	θ	Intensité
4,9.....	9°04	f⁻	2,15....	21°	f (double)	1,63....	28°20	f⁻
3,42....	13°02	f	2,1.....	21°52	f⁻	1,59....	28°97	f
3,18....	14°02	F	2,05....	22°07	f (double)	1,532...	30°20	f
3,13....	14°25	F	1,99....	22°77	f	1,475...	31°50	tf
3,06....	14°58	f	1,94....	23°40	m (double)	1,260...	37°70	f (multiples)
2,98....	14°98	f	1,85....	24°60	f⁻	1,220...	39°15	f
2,91....	15°35	f⁺	1,805...	25°26	tf⁺	1,183...	40°60	f
2,78....	16°09	f⁺	1,75....	26°11	f	1,116...	43°60	f
2,71....	16°51	f⁺	1,66....	27°60	f (double)	1,100...	44°50	f
2,23....	20°21	f	1,64....	28°	mf	0,924...	56°50	f

Les spectres X de ces produits présentent un grand nombre de raies dont les positions et les intensités évoluent graduellement d'un lanthanide au suivant pour laisser finalement apparaître, à partir du samarium, le spectre reproduit sur le Tableau I.

Pour tous ces composés, on observe toujours une modification importante du spectre dès que le rapport Mo/Ln dépasse 0,5 : les spectres X se modifient alors rapidement. En particulier dans le cas du néodyme avec un rapport Mo/Nd = 0,6, on peut déceler sur le

TABLEAU IV

Distances réticulaires principales de Nd_2MoO_5

d (Å)	Intensité	*d* (Å)	Intensité
3,7...............	f	2,23...............	f
3,30...............	F	2,20...............	f⁻
3,23...............	F	2,02...............	m
3,10...............	f	2,01...............	m
3,08...............	f	1,945..............	m
3,01...............	f	1,90...............	f⁻
2,92...............	f⁺	1,755..............	f⁺
2,85...............	f⁺	1,74...............	f⁺
2,79...............	mF	1,705..............	f⁺
2,63...............	f⁺	1,675..............	mF
2,29...............	f		

spectre du produit chauffé quelques minutes sous vide secondaire à 1 600°C la présence de la phase pyrochlore $Nd_2Mo_2O_7$ (nous avons vu dans un précédent mémoire [1] que $Nd_2Mo_2O_7$ ne peut se former qu'à partir de 1 600°C).

Signalons d'ailleurs que la phase « 5 Pr_2O_3, 6 MoO_2 » (rapport Mo/Pr = 0,6) publié par Czeskleba [6a] est en fait un mélange de phases et non une phase cubique pure.

Nous pensons qu'il y a eu oxydation du mélange pendant le chauffage selon la réaction suivante :

$$\text{« } 5\ Pr_2O_3,\ 6\ MoO_2 \text{ »} + 2{,}5\ O_2 \quad \rightarrow \quad 2\ Pr_5Mo_3O_{16}.$$

Il s'agit vraisemblablement d'une confusion avec la phase cubique $Pr_5Mo_3O_{16}$ obtenue par nous-même (2) et (8).

Dans le cas particulier du molybdite de cérium Ce_2MoO_5, nous l'avons préparé suivant la réaction

$$2\ CeO_2 + 1/2\ Mo + 1/2\ MoO_2 \quad \rightarrow \quad Ce_2MoO_5$$

à 1 450°C sous vide secondaire.

Pour que le spectre de ce composé soit exempt de raies de CeO_2 (cubique) ou de $Ce_5Mo_3O_{16}$ (cubique), il nous a fallu utiliser un très léger excès de molybdène métallique et prolonger le chauffage. Ce spectre est alors très voisin de celui de La_2MoO_5.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

(1) Ph.-H. HUBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2385.
(2) Ph.-H. HUBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 475.
(3) Ph.-H. HUBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2463.
(4) Ph.-H. HUBERT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2238.
(5) Ph.-H. HUBERT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1611.
(6 a) CZESKLEBA, *Thèse*, Montpellier, 1972, p. 76-83.
(6 b) KERNER-CZESKLEBA et TOURNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 732-735.
(7) O. MULLER et R. ROY, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 349.
(8) Ph.-H. HUBERT, *Molybdites alcalins et lanthanidiques* (*Thèse d'État*, Lyon-Villeurbanne, 1973, n° d'ordre C.N.R.S., A.O. 9114).

Laboratoire de Chimie minérale I,
Université Claude-Bernard,
Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse de dérivés de l'isocoumarine et de l'isoquinoléine à partir de l'acétonyl-2 furanne.* Note (*) de **Louis Mavoungou Gomès** et **Michel Aicart**, présentée par M. Henri Normant.

Par catalyse acide, le produit de synthèse diénique entre l'acétonyl-2 furanne et l'acétylènedicarboxylate de méthyle est aromatisé en acétonyl-3 hydroxy-6 phtalate de méthyle. Ce cétodiesterphénol obtenu avec un rendement élevé constitue un excellent intermédiaire pour la préparation de dérivés polyfonctionnels de l'isocoumarine et de l'isoquinoléine.

Cycloadduct of 2-acetonylfuran with methyl acetylenedicarboxylate undergoes acid-catalysed rearrangement to methyl 3-acetonyl 6-hydroxyphtalate in high yield. This compound is a useful intermediate for the synthesis of polyfunctional derivatives in isocoumarin and isoquinoline series.

Dans le cadre de la synthèse de molécules polycycliques au départ de dérivés furanniques [(1), (2)], nous avons envisagé la condensation diénique de l'acétonyl-2 furanne **1** et de son alcool de réduction **3** (3).

L'anhydride maléique conduit bien aux produits d'addition **2** (4) et **4**, mais ces derniers sont polymérisés au cours des essais d'aromatisation par l'acide sulfurique. Une telle polymérisation est évitée en utilisant l'acétylènedicarboxylate de méthyle comme diénophile.

Ainsi, avec l'acétonyl-2 furanne **1** on obtient le composé d'addition **5** qui ne peut être isolé à l'état pur. L'acide sulfurique en solution méthanolique et le complexe BF_3-éther l'aromatisent en acétonyl-3 hydroxy-6 phtalate de méthyle **6**. Un traitement au méthylate de sodium suivi de l'action de l'acide acétique transforme le phtalate **6** en isocoumarine **7**. La réaction peut s'expliquer par la transestérification intramoléculaire de l'énolate sodique. Par acétylation du composé **7** on obtient le dérivé **8**. Ce même acétate **8** se forme directement en opposant le composé d'addition **5** à l'anhydride mixte acétique-paratoluènesulfonique (5); dans ce cas, l'intermédiaire peut être l'acétate du phénol **6**, l'isocoumarine résultant alors d'une cyclisation acido-catalysée.

TABLEAU

	R	Formule brute	F (°C)
13	H	$C_{12}H_{11}NO_4$	310
	CH_3	$C_{13}H_{13}NO_4$	246
	C_2H_2	$C_{14}H_{15}NO_4$	213
	n-C_3H_7	$C_{15}H_{17}NO_4$	225
	$CH_2-CH=CH_2$	$C_{15}H_{15}NO_4$	196
	$CH_2-C_1H_5$	$C_{19}H_{17}NO_4$	185
14	H	$C_{14}H_{13}NO_5$	283
	CH_3	$C_{15}H_{15}NO_5$	220
	C_2H_5	$C_{16}H_{17}NO_5$	178
	n-C_3H_7	$C_{17}H_{19}NO_5$	133
	$CH_2-CH=CH_2$	$C_{17}H_{17}NO_5$	124
	$CH_2-C_6H_5$	$C_{21}H_{19}NO_5$	189

Par hydrogénation partielle de **5**, on isole le composé **9**; les acides sulfurique et polyphosphorique cyclisent ce produit d'hydrogénation en isocoumarine **10** sans que soit isolé le cétodiester intermédiaire. La réduction de **6** au moyen du borohydrure de potassium, suivie d'un traitement à l'acide chlorhydrique donne la dihydroisocoumarine **11** qui peut être acétylée en dérivé **12**. En présence d'acétates d'ammonium et d'amines primaires, le cétodiesterphénol **6** est cyclisé en isoquinoléinones **13** qui donnent facilement les acétates **14**.

Les rendements non indiqués dans les schémas sont quantitatifs. Le tableau résume les constantes des isoquinoléinones **13** et **14**; les solvants de recristallisation sont : l'éthanol pour **13**, le xylène pour **14**.

Méthyl-3 *époxy*-4 *a*, 7 *carboxy*-8 Δ-5 *hexahydroisocoumarine* **4**. — $C_{12}H_{12}O_5$: $F_{déc}$ 187°; spectre infrarouge [6] (KBr) : ν_{OH} 3 100 cm^{-1}; ν_{CO} 1 735 cm^{-1}, 1 715 cm^{-1}; spectre RMN [7] : TF (CD_3-$COCD_3$, TMS, $\partial . 10^6$) : $H_{5,6}$ 6,52 m; H_7 5,17 d; H_3 4,83 m, J_{3-CH_3} 6,4; $H_{8,8_a,4}$: 2,06 à 3,07 m; CH_3 1,43 d et 1,37 d, J_{CH_3-3} 6,4. L'analyse partielle du spectre montre que la cyclisation engendre deux isomères de configuration, suivant la position du méthyle par rapport au pont époxy.

Acétonyl-3 *hydroxy*-6 *phtalate de méthyle* **6**. — $C_{13}H_{14}O_6$: F (éther) 69°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 180 cm^{-1}; ν_{CO} cétone et CO_2CH_3 en 2 : 1 725 et 1 710 cm^{-1}; $\nu_{CO_2CH_3}$ en 1 : 1 680 cm^{-1}; spectre RMN [8] ($CDCl_3$-TMS) : H—O 10,58 s; H_4 7,22 d, J_{4-5} 8,5; H_5 6,91 d, J_{5-4} 8,5; CH_3O 3,85 et 3,81 s; CH_2 3,55 s; CH_3 2,07 s.

Méthyl-3 hydroxy-7 carbométhoxy-8 isocoumarine **7.** — $C_{12}H_{10}O_5$: F (benzène) 228°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} lactone : 1 735 cm^{-1}; ν_{OH} : 3 180 cm^{-1}; $\nu_{CO_2CH_3}$: 1 680 cm^{-1}; $\nu_{>C=C-CH_3}$: 1 650 cm^{-1}.

Méthyl-3 acétoxy-7 carbométhoxy-8 isocoumarine **8.** — $C_{14}H_{12}O_6$: F (éthanol) 231°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} acétate : 1 763 cm^{-1}; ν_{CO} lactone et CO_2CH_3 : 1 735, 1 725 et 1 715 cm^{-1}; $\nu_{>C=C-CH_3}$: 1 660 cm^{-1}.

Acétonyl-1 *dicarbométhoxy*-2.3 *oxa*-7 *bicyclo* (2.2.1) *heptène*-2 **9.** — $C_{13}H_{16}O_6$: F (éther) 53°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} : 1 740, 1 720 et 1 710 cm^{-1}; $\nu_{>C=C<}$: 1 640 cm^{-1}; spectre RMN ($CDCl_3$-TMS) : H_4 5,22 d, J_{4-5} 4,4; CH_3O 3,80 s; CH_2-CO 3,22 s; CH_3CO 2,20 s; $H_{5,6}$ 1,30 à 2,10 m.

Méthyl-3 *carbométhoxy*-8 *isocoumarine* **10.** — $C_{12}H_{10}O_4$: F (Cl_4C) 125°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} lactone et ester : 1 735 et 1 720 cm^{-1}; $\nu_{>C=C-CH_3}$: 1 660 cm^{-1}; spectre RMN ($CDCl_3$-TMS) : $H_{5,6,7}$ 7,2 à 7,8 m; H_4 6,27 s; CH_3O 4,0 s; CH_3-C 2,27 s.

Méthyl-3 *hydroxy*-7 *carbométhoxy*-8 *dihydro*-3.4 *isocoumarine* **11.** — $C_{12}H_{12}O_5$: F (éthanol) 136 et 158°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{OH} 3 240 cm^{-1}; ν_{CO} lactone : 1 735 cm^{-1}; ν_{CO} ester : 1 685 cm^{-1}; spectre RMN ($CDCl_3$-TMS) : HO 8,75 s; $H_{5,6}$ 7,2 m; H_3 4,62 m; CH_3O 3,95 s; H_4 2,85 d, J_{3-4} 7,0; CH_3 1,55 d, $J_{CH_3-H_3}$ 6,0.

Méthyl-3 *acétoxy*-7 *carbométhoxy*-8 *dihydro*-3,4 *isocoumarine* **12.** — F (Cl_4C) 168°; spectre infrarouge (KBr) : ν_{CO} acétate : 1 780 cm^{-1}; ν_{CO} lactone et ester : 1 735 et 1 715 cm^{-1}.

De nombreuses isocoumarines naturelles et d'intérêt biologique présentent des groupements méthyle en position 3, hydroxy, méthoxy et carbonyle sur le noyau benzénique. Il est ainsi permis d'entrevoir la synthèse de leurs analogues structuraux à partir de dérivés furanniques. Les études se poursuivent dans ce sens.

Les analyses des produits décrits sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

(¹) L. Mavoungou Gomès, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 687.

(²) L. Mavoungou Gomès, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 73.

(³) A. P. Dunlop et F. N. Peters, *The Furans*, A.C.S. monographs series, 119, 1953.

(⁴) M. Fétizon et P. Baranger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1311.

(⁵) L. Mavoungou Gomès, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 347.

(⁶) Spectres infrarouges réalisés par Mlle M. H. Hidrio (E.R. 14) sur appareil « Perkin-Elmer n° 257 ».

(⁷) Spectres RMN réalisés au Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Nantes sur appareil « Varian XL 100 ».

(⁸) Spectres RMN réalisés par M. J. Delaunay (E.R. 14) sur appareil « Hitachi-Perkin-Elmer R 24 A ».

(⁹) R. D. Barry, *Chem. Rev.*, 1964, p. 229.

Laboratoire de Chimie organique,
Centre d'Étude
des Plantes médicinales,
U.E.R. des Sciences médicales
et pharmaceutiques,
16, *boulevard Daviers,*
49000 *Angers*
et
Équipe de Recherche,
C.N.R.S. n° 14,
Université catholique de l'Ouest,
B.P. n° 808,
49005 *Angers Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcoolyse de la liaison entre un atome de phosphore tricoordiné et un atome d'azote.* Note (*) de **Louis Lafaille, Ferdinand Mathis** et **Jean Barrans,** présentée par M. Henri Normant.

Les « aminophosphines » (au sens large) réagissent avec les alcools ou avec le phénol pour former les dérivés alcoxylés ou phénoxylés isologues. Le principal facteur régissant la vitesse de la réaction semble être la capacité du groupement hydroxyle à protoner le système P — N, sans que le site de la protonation puisse être précisé. En un cas toutefois, deux intermédiaires phosphoranniques à liaison P — H ont été détectés.

« Aminophosphines » (sensu lato) react with alcohols or phenol to give the isologous alcoxy or phenoxy compounds. The protonation of the P — N *system by the hydroxyl group seems to be the main factor governing the reaction rate. The exact site of the protonation is not known, but, in one case, two hydrophosphoranic intermediates have been detected.*

Les dérivés aminés du phosphore trivalent permettent un accès facile aux dérivés alcoxylés isologues par la réaction (A) qui a été largement étudiée [(1) à (4)] :

(A) $$>P-N<+H-O-Org \rightarrow >P-O-Org+H-N<$$

Org = alkyle, aryle.

Après avoir étudié le mécanisme de la transamination des aminophosphines (5), nous abordons ici l'étude cinétique de leur alcoolyse (6), espérant mettre en évidence le rôle de l'électrophilie ou de la nucléophilie des quatre atomes (P, N, O, H) directement impliqués dans le processus.

Les tableaux (I à IV) résument les résultats obtenus dans l'étude de la réaction (A) entre sept N,N-diméthylaminophosphines et trois dérivés hydroxylés.

Les constantes de vitesse sont calculées à partir des vitesses initiales.

TABLEAU I

Constantes de vitesse ($l.mole^{-1}.h^{-1}$) *de la réaction d'alcoolyse des aminophosphines*-**1**, **2**, **3** *et* **4** *par différents alcools* (solvant, benzène; concentration initiale des réactifs, 0,7 $mole.l^{-1}$)

		phénol	*butanol-1*	*tertio-butanol*
1	(cycle OCH_2CH_2O) $P-N(CH_3)_2$	5 (30°C)	0,25 (60°C)	0,066 (65°C)
2	$(CH_3O)_2PN(CH_3)_2$	2,5 (30°C)	0,08 (60°C)	
3	$(C_6H_5)PN(CH_3)_2$	1 (30°C)	0,012 (60°C)	
4	(cycle OCH_2CH_2O) P-N(pyrrole)	0,055 (30°C)	0,055 (63°C)	*pas de réaction en 24h à 65°*

INFLUENCE DES RÉACTIFS. — On remarque (tableau I) que la réaction est d'autant plus rapide que le dérivé hydroxylé est plus acide, ce qui suggère une attaque électrophile sur l'aminophosphine [(7), (8)].

On sait d'ailleurs que la réaction entre les aminophosphines et les acides carboxyliques est immédiate [(1), (2)].

Ceci est confirmé par les observations rassemblées dans le tableau II : les substituants qui rendent le système P—N plus nucléophile rendent la réaction plus rapide, mais il est impossible de décider lequel des deux atomes est le centre nucléophile.

TABLEAU II

Constantes de vitesse ($l.mole^{-1}.h^{-1}$) *de la réaction entre le butanol-1 et les aminophosphines* **1, 2, 4, 5, 6, 7** *en solution dans le benzène*

5 $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$	2,5 (30°C)	**4** (O,O)P—N(pyrrole)	0,055 (63°C)
6 $(CH_3)_2C$—O / $(CH_3)_2C$—O $\rangle$P—$N(CH_3)_2$	0,46 (60°C)	**2** $(CH_3O)_2P{-}N(CH_3)_2$	0,08 (60°C)
1 (O,O)P—$N(CH_3)_2$	0,25 (60°C)	**7** $(CH_3O)_2P{-}N$(pyrrole)	0,02 (60°C)

INFLUENCE DU MILIEU RÉACTIONNEL. — La réaction (A) entre un dérivé hydroxylé et une aminophosphine, par exemple en solution à 1 mole.l^{-1} dans le benzène, n'obéit pas à la loi d'ordre 2 attendue; elle progresse moins vite que ne le ferait une réaction d'ordre 2 ayant la même vitesse initiale (*fig.* 1).

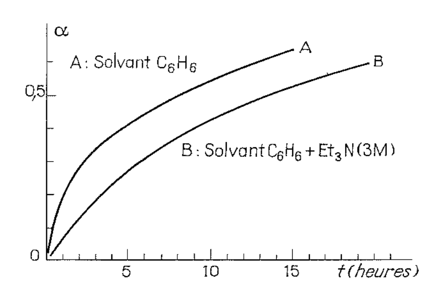


Fig. 1. — Alcoolyse du N,N-diméthylamınodioxaphospholane-1.3.2 (0,7 M) par le tertiobutanol (0,7 M) à 81,5°C. En abscisse, temps t; en ordonnée, avancement α en fraction de la quantité initiale de réactifs.

On peut attribuer cet effet à l'association par liaison hydrogène entre l'amine formée et l'alcool; l'alcool (ou phénol) associé, dont la proportion croît au cours du temps, est moins électrophile que l'alcool libre.

TABLEAU III

Alcoolyse de N, N-*diméthylaminophosphines. Constantes de vitesse* ($l.mole^{-1}.h^{-1}$) *des réactions entre le* N, N-*diméthylaminodioxaphospholanne*-1.3.2 (**1**) *et différents alcools en solution dans le benzène ou dans le mélange benzène*-Et_3N (3 M).

	Phénol (0,7 M)	Butanol (0,7 M)	*t*-butanol (0,7 M)
C_6H_6	5 (30°C)	0,25 (60°C)	0,31 (85°C)
C_6H_6, Et_3N (3 M)	2,4 (30°C)	0,18 (60°C)	0,1 (85°C)

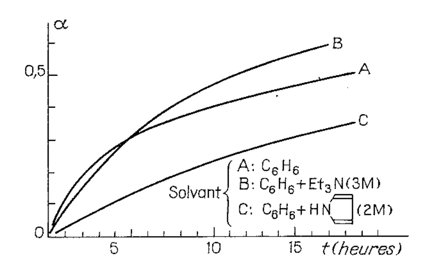


Fig. 2. — Alcoolyse de **4** par le butanol-1 (1 M) à 80°C. La vitesse *initiale* est diminuée (bien moins que pour les aminophosphines N,N-diméthylées), de sorte que la courbe d'avancement B croise la courbe A (nous avons vérifié que ce croisement n'est pas une simple apparence due à l'imprécision des mesures). L'addition de pyrrole diminue fortement la vitesse d'alcoolyse : nous n'avons pas jusqu'ici d'explication de ce fait.

Si en effet on utilise comme solvant une solution à 3 mole . l^{-1} de triéthylamine dans le benzène, de façon que, dès le début de la réaction, l'alcool présent soit complexé dans une large mesure, on constate (tableaux III et IV) (*fig.* 1 et 2) que :

– la vitesse initiale est nettement diminuée;

– la réaction se déroule au cours du temps comme une réaction d'ordre **2**.

TABLEAU IV

Alcoolyse de (1-pyrryl) *phosphines. Constantes de vitesses* (l . $mole^{-1}$. h^{-1}) *des réactions entre le butanol-*1 *et les pyrrylphosphines* **4** *et* **7** *en milieu neutre ou en milieu basique* (concentration initiale des réactifs, 1 mole . l^{-1}).

	4	**7**
C_6H_6	0,055 (63 °C)	0,02 (60 °C)
C_6H_6, Et_3N(3M)	0,040 (63 °C)	0,014 (60 °C)

NATURE DES INTERMÉDIAIRES. — Il paraît certain que la vitesse de la réaction dépend dans une large mesure de la facilité avec laquelle l'hydroxyle peut protoner l'aminophosphine. Rien jusqu'ici ne permet d'affirmer que la protonation se fasse sur l'atome d'azote (*a*) ou sur l'atome de phosphore (*b*), ni que le site de protonation soit le même pour toutes les aminophosphines

$$>P-{}^{+}N-H \qquad >\overset{+}{P}<^{H}_{N-}$$

(*a*) (*b*)

Quant à l'attaque nucléophile de l'oxygène alcoolique sur l'atome de phosphore chargé positivement (*b*) ou rendu très électrophile par le voisinage de l'azote chargé (*a*), elle serait, dans tous les cas, facile et ne limiterait pas la vitesse de la réaction.

Le choix entre les mécanismes (*a*) et (*b*) pourrait être facilité par la mise en évidence d'intermédiaires.

Dans la plupart des cas, ceux-ci n'ont pas été détectés. Toutefois au cours de la butanolyse du composé **8** à 30°C, on observe un signal de résonance de ^{31}P à $+28 . 10^{-6}$ qui correspond fort bien à un phosphore pentacoordiné dans l'environnement O_3NH **10**. Ceci est un argument en faveur du mécanisme (*b*) mais la suite du processus paraît plus complexe qu'on ne l'attendait : il apparaît en effet une autre espèce dont le déplacement chimique en ^{31}P correspond à un tétraoxyhydrophosphoranne qui ne peut guère être que **11** ([11]). **10** et **11** disparaissent ultérieurement au profit de **9**.

8 + BuOH → **10** $\left\{ \delta^{31}P = +39.10^{-6} ; J_{PH} = 700\,Hz \right.$

→ **11** $\left\{ \delta^{31}P = +28.10^{-6} ; J_{PH} = 740\,Hz \right.$

10 et **11** ? → **9** (P–OBu)

Il est probable que **10** et **11** sont des intermédiaires dans la formation de **9**. Quoiqu'il en soit, il y aurait une addition biphile du dérivé hydroxylé sur l'atome de phosphore trivalent. Cette addition est bien connue dans le cas « intramoléculaire » [(9), (10)]. Nombre d'exemples ont été signalés dans le cas « intermoléculaire » [(12) à (15)].

(*) Séance du 24 octobre 1977.

(1) R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 347.
(2) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4161.
(3) R. Burgada, M. Willson, H. Gonçalves et H. Boudjebel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2207.
(4) H. Gonçalves, R. Burgada, M. Willson, H. Boudjebel et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 621.
(5) L. Lafaille, F. Mathis et R. Burgada, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1138.
(6) R. Burgada, L. Lafaille et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 341.
(7) K. A. Petrov, E. E. Nifant'ev, T. N. Lysenko et V. P. Evdakov, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 2377.
(8) K. A. Petrov, V. P. Evdakov, K. A. Bilevich, V. P. Padchenko et E. E. Nifant'ev, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 920.
(9) C. Malavaud et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3077.
(10) D. Bernard, C. Laurenço et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 113.
(11) M.-T. Boisdon, C. Malavaud, F. Mathis et J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 3501-3504.
(12) G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Sheluchenko, B. I. Telel'baum et A. D. Varshavskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 38, 1968, p. 567.
(13) L. F. Cetofanti et W. Parry, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 1456.
(14) W. Stec, B. Uznanski, D. Houalla et R. Wolf, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 727.
(15) C. Malavaud et coll. (travaux non publiés).

Laboratoire des Hétérocycles
du Phosphore et de l'Azote,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Transformation des chlorures d'acides en cétones correspondantes par des organocuivre* (I). *Intermédiaires formés.* Note (*) de **Ngoc Tuyet Luong-Thi** et **Henriette Rivière,** présentée par M. Henri Normant.

La transformation des chlorures d'acides en cétones correspondantes par les organocuivre (I) s'effectue *via* un intermédiaire sensible à l'oxygène, indépendamment de la nature aliphatique ou aromatique du chlorure d'acide et de celle de l'organocuivre (I).

The transformation of an acid chloride into the corresponding ketone by means of organocopper (I) *takes place* via *an oxygen sensitive intermediate, independently of the aliphatic or aromatic nature of the acid chloride and of the organocopper* (I).

La transformation des chlorures d'acides en cétones correspondantes à l'aide de complexes du cuivre monovalent connaît déjà de nombreuses applications synthétiques [(1), (2)]. Le mécanisme de cette transformation est cependant encore mal connu.

Dans une étude précédente (3), nous avions pu mettre en évidence la formation de complexes intermédiaires sensibles à l'oxygène, lors de la transformation du chlorure de benzoyle en acétophénone, quel que soit le réactif organocuivre (I); ces réactifs ont été obtenus par addition d'iodure cuivreux au méthyllithium ou à l'iodure de méthylmagnésium, dans les stœchiométries A, B, C, D (schéma). Nous avions constaté, en outre, dans le cas particulier du réactif D, que l'acétophénone peut résulter de l'hydrolyse de l'intermédiaire ainsi que de la transformation *in situ* de ce dernier.

$$C_6H_5COCl \xrightarrow[\text{C ou D}]{\text{A, B}} [\text{intermédiaire}] \xrightarrow{\textit{in situ}} C_6H_5COCH_3$$

destruction ← O_2 — [intermédiaire]; [intermédiaire] — H_2O sous N_2 → $C_6H_5COCH_3$

$A = 2\ CH_3Li + CuI$; $B = CH_3Li + CuI$; $C = 2\ CH_3MgI + CuI$; $D = CH_3MgI + CuI$.

A la suite de ces résultats, nous nous sommes proposé d'examiner l'influence de la nature du réactif utilisé sur la vitesse, d'une part, de formation de l'intermédiaire et d'autre part, de sa transformation *in situ*. Pour réaliser cette étude, nous avons déterminé par hydrolyse directe le rendement global, au cours du temps, en acétophénone (rendement déterminé par rapport au chlorure de benzoyle), ce qui nous renseigne sur la vitesse de formation de l'intermédiaire. Par ailleurs, nous avons mesuré, dans les mêmes intervalles de temps, la quantité d'acétophénone formée après oxygénation du milieu réactionnel, ce qui pouvait nous renseigner sur la vitesse d'autotransformation.

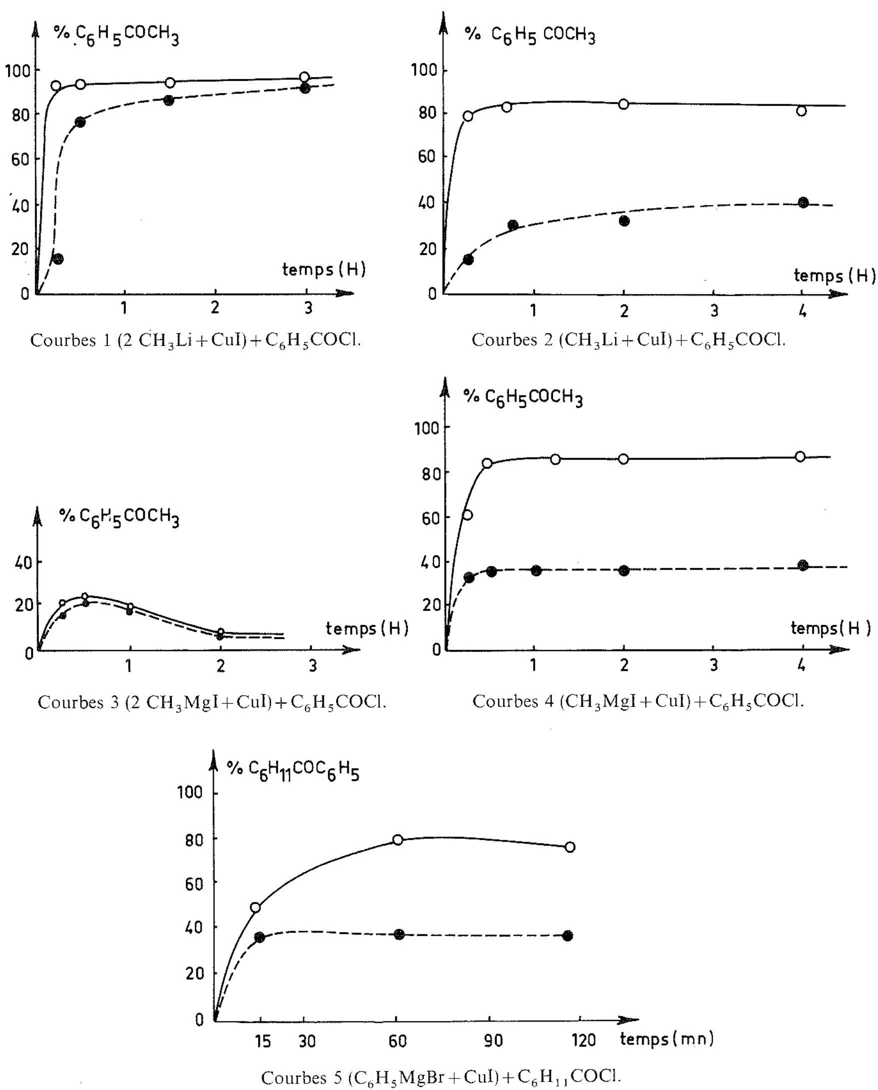
Les résultats de cette étude sont représentés par les courbes 1, 2, 3 et 4; ils peuvent être commentés comme suit :

1° la vitesse de formation des intermédiaires est peu dépendante de la nature du réactif mis en jeu (courbes 1, 2 et 4, en trait plein);

2° en revanche, la vitesse d'autotransformation de l'intermédiaire, dans le milieu réactionnel (courbes en trait pointillé) est très différente suivant le réactif mis en jeu.

Elle est rapide dans le cas de l'organocuprate lithique A (courbe 1).

Dans le cas de l'organocuprate magnésien C, l'hydrolyse, avant ou après oxygénation, conduit à de faibles rendements en acétophénone; celle-ci est accompagnée de proportions importantes de diméthyl phénylcarbinol. La formation de cet alcool tertiaire ne peut



Rendements en acétophénone en fonction du temps (conditions : $CH_3M/R'COCl = 4$). —○—○— hydrolyse du mélange réactionnel effectuée sous azote; ● – – ●, mélange réactionnel oxygéné avant hydrolyse.

s'interpréter que par addition ultérieure de l'excès d'organocuprate sur l'acétophénone formée *in situ*, par autotransformation de l'intermédiaire. Cette autotransformation est donc très rapide ainsi que l'addition 1-2 ultérieure (courbe 3).

Le comportement des réactifs B et D appelle quelques commentaires. Rappelons que les additions B et D conduisent à la formation d'organocuivreux CH_3Cu, accompagné d'une certaine proportion d'hétérocuprate [CH_3CuI, M] (M = Li ou MgX) [4]. L'examen des courbes 2 et 4 montre qu'une quantité (~ 30 %) d'acétophénone est rapidement libérée par autotransformation et qu'ensuite elle reste constante au cours du temps. Il est raisonnable de penser que la fraction d'acétophénone rapidement libérée provient des intermédiaires formés à partir des hétérocuprates (analogie de comportement avec les organocuprates A et C) et que l'intermédiaire issu de l'organocuivreux, CH_3Cu, est stable dans ces conditions.

Ces résultats suggèrent donc fortement, qu'une évolution nulle ou lente, *in situ*, de l'intermédiaire, est directement liée à sa nature monométallique (Cu seul), et une évolution plus rapide à une nature bimétallique de celui-ci (Cu associé au Li ou MgX).

Nous avons enfin, voulu examiner si la transformation des chlorures d'acides en cétones, s'effectue toujours *via* un intermédiaire. Dans ce but, nous avons choisi un chlorure d'acide alicyclique, le chlorure de l'acide cyclohexane carboxylique, et lui avons opposé un réactif aromatique dans la stœchiométrie [$C_6H_5MgBr + CuI$] qui semble, d'après les résultats ci-dessus et l'étude précédente [3], la mieux adaptée à l'observation de l'intermédiaire. Les résultats rapportés par les courbes 5, très voisins de ceux représentés par les courbes 4, montrent que la formation de l'intermédiaire est indépendante de la nature aromatique ou aliphatique tant du substrat que du réactif : c'est donc un processus général [5].

Cette étude a donc permis d'avoir des renseignements tant sur la vitesse de formation des intermédiaires que sur celle de leur autotransformation en fonction de l'organocuivre utilisé. En outre, elle précise les limites d'utilisation des cuprates magnésiens lors de la transformation des chlorures d'acide en cétones [6]; elle montre cependant, qu'il est possible et efficace d'utiliser les organomagnésiens dans la stœchiométrie [RMgX + CuI] lorsque l'organolithique, précurseur du cuprate, est d'accès peu aisé.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

(1) J. F. NORMANT, *Synthesis*, 2, 1972, p. 63.

(2) G. H. POSNER, *Organic Reactions*, 22, 1975, p. 253.

(3) N. T. LUONG-THI et H. RIVIÈRE, *J. Organometal. Chem.*, 77, 1974, p. 52.

(4) (*a*) N. T. LUONG-THI et H. RIVIÈRE, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1579; (*b*) *ibid.*, 1970, p. 1583; (*c*) *ibid.*, 1971, 1971, p. 587.

(5) La formation de complexes (R—C≡C—Cu—R'Li, chlorure d'acide) a été rapportée par M. BOURGAIN, J. VILLIERAS et J. F. NORMANT, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1477. Leur comportement est cependant différent de celui observé dans cette étude.

(6) N. T. LUONG-THI, H. RIVIÈRE, J. P. BEGUE et C. FORESTIER, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2113.

C.N.R.S.,
Groupe de Recherche n° 12,
2, rue Henri-Dunant,
94320 Thiais.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hémisynthèse d'analogues de l'éburnamonine à partir d'alcaloïdes indoliques; application à la (–) tétrahydroalstonine.* Note (*) de **Yves Rolland, Janine Garnier, Jacqueline Mahuteau** et **Jacques Poisson,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'oxydation de la (–) tétrahydroalstonine **3** par l'acétate mercurique permet d'obtenir l'ènamine **5**. Celle-ci, condensée avec le chloroacétate de méthyle, conduit au composé **6**, comportant l'enchaînement de l'éburnamonine **1** *b*. La réduction de **6** par le cyanoborohydrure de sodium fournit le dérivé dihydro-3.14 **7**.

Oxidation of (–) tetrahydroalstonine **3** *by mercury acetate leads to the enamine* **5**. *The compound* **5** *reacts with methyl chloroacetate to give the product* **6**, *an analog of eburnamonine* **1** *b. Reduction of* **6** *with sodium cyanoborohydride affords the dihydro-3.14 derivate* **7**.

La synthèse de composés de type éburnamonine **1** *b* à partir des ènamines **2** *a* ou **2** *b* a été antérieurement réalisée notamment par Wenkert ([1]) et par Potier et coll. ([2]).

1 **2**

a. R = H
b. R = CH_2-CH_3

La présente Note expose une hémisynthèse d'un produit possédant le motif pentacyclique de l'éburnamonine **1** *b* en utilisant l'ènamine **5** dérivée d'un alcaloïde indolique naturel : la (–) tétrahydroalstonine **3**.

L'oxydation de la (–) tétrahydroalstonine **3** par l'acétate mercurique, selon une technique classique ([3]), permet d'isoler le perchlorate d'immonium **4** à l'état cristallisé : $C_{21}H_{23}N_2O_7Cl$ ([4]); F 292-295°; ultraviolet λ_{max}^{MeOH} (nm) (log ε) 238 (4,26), 356 (4,25).

Une solution aqueuse de **4** est alcalinisée, puis extraite par du chloroforme. Le composé **5** est ainsi isolé sous une forme amorphe instable. Pour cette raison, il est rapidement mis en réaction après vérification de son poids moléculaire (spectre de masse : $M^{+\cdot} = 350$) et de son spectre ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} (nm) 223, 231, 297 (épaulement), 309, 322.

L'ènamine **5** mise en solution dans le chloroacétate de méthyle, le réactif en excès servant de solvant, est chauffée sous azote, à 140° pendant 2 h. Le solvant est évaporé et le résidu sec repris par du méthanol fournit le dérivé **6** à l'état cristallisé : $C_{23}H_{22}N_2O_4$; F 205° (décomposition); $[\alpha]_{578} = +20°$ ($CHCl_3$, $c = 1$). Sa structure est déduite de l'examen de ses caractéristiques spectrales. Ainsi, le spectre de masse [*m/e* (%) : 390 ($M^{+\cdot}$, 70) 236 (100)] met en évidence un gain de 40 unités de masse par rapport au produit de départ.

Le spectre ultraviolet de **6** en milieu neutre λ_{max}^{EtOH} (nm) (log ε) : 230 (4,38), 242 (épaulement), 273 (4,18), 280 (épaulement), 292 (4,13), 321 (3,94) est assez difficile à interpréter; mais, par addition d'acide chlorhydrique, il se trouve totalement modifié : λ_{max} (nm) : 218, 231, 260 (épaulement), 352. Il correspond alors au spectre d'un dérivé **6'** possédant une fonction immonium 3-4 conjuguée à un noyau acylindole ([1]), et résultant de la protonation de la fonction ènamine de **6**.

La présence de l'ensemble N-acylindole conjugué et de l'enchaînement

$$-O-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-COOCH_3$$

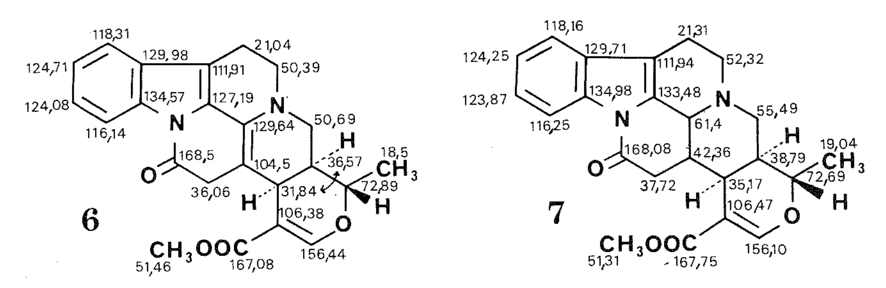
du cycle E est confirmée par les autres spectres : infrarouge (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$ 1 720, 1 710, 1 640, 1 620; RMN de ^1H à 60 MHz : $\delta^{TMS}_{CDCl_3}$ (10^{-6}) 8,1-8,5 (1 pr., m; H_{12}) 7,6 (1 pr., s; H_{17}) 7,1-7,4 (3 pr., m) 4-4,5 (1 pr., m; H_{19}) 3,75 (3 pr., s; $-COO-CH_3$)

1,45 (3 pr., d $J_{H-H}=6$ Hz; $-C_{(18)}H_3$). Dans ce dernier, on remarque en particulier le déblindage du proton en 12 placé au voisinage du carbonyle lactamique et l'absence de NH indolique ([5]).

Le spectre de RMN de ^{13}C (*fig.*) ([6]) permet de confirmer définitivement la structure **6**; on y retrouve notamment les signaux de résonance des carbones éthyléniques 3 et 14.

Le composé **6**, assez instable, a été traité par le cyanoborohydrure de sodium dans l'acide acétique afin de réduire l'enchaînement ènamine. Cette réaction fournit le produit cristallisé **7** : $C_{23}H_{24}N_2O_4$; F 291-295°; $[\alpha]_{578}=-37°$ ($CHCl_3$, $c=0,95$); ultraviolet λ_{max}^{EtOH} (nm) (log ε) 243 (4,49), 265 (épaulement), 275 (épaulement), 295 (3,65), 303 (3,65); infrarouge (KBr) ν (cm^{-1}) 1 700, 1 645, 1 625; RMN de ^1H : $\delta_{CDCl_3}^{TMS}$ (10^{-6}) 8,1-8,5 (1 pr., m; H_{12}) 7,55 (1 pr., s; H_{17}) 7,1-7,45 (3 pr., m) 4,2-4,85 (1 pr., m; H_{19}) 3,75 (3 pr., s; $-COO-CH_3$) 1,4 (3 pr., d $J_{H-H}=6$ Hz; H_{18}).

Le spectre de RMN de ^{13}C (*fig.*) ([6]), ainsi que les spectres précédents, confirment la structure **7** proposée pour ce dérivé de réduction.



En ce qui concerne la formation du produit cyclisé **6**, il est logique de penser qu'elle s'effectue en deux étapes. L'ènamine **5** réalise d'abord une substitution nucléophile sur le carbone halogéné du réactif, puis l'azote indolique vient attaquer la fonction ester pour fermer le cycle lactame. Le produit cyclisé existe vraisemblablement sous deux formes en équilibre : l'immonium 6' et la forme déprotonée 6. Cette dernière est isolée en majorité dans les conditions décrites ci-dessus.

(*) Séance du 31 octobre 1977.

([1]) E. WENKERT et B. WICKBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1580.

([2]) H. P. HUSSON, T. IMBERT, C. THAL et P. POTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2013.

([3]) E. WENKERT et D. K. ROYCHAUDHURI, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1315..

([4]) Les résultats des analyses centésimales sont en accord avec les formules élémentaires proposées.

([5]) A. WALSER et C. DJERASSI, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1965, p. 391; U. RENNER et P. KERNWEISZ, *Exp.*, 19, 1963, p. 244.

([6]) Les spectres de RMN de ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil « Varian C.F.T. 20 ». Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million par rapport au T.M.S. utilisé comme étalon interne dans $CDCl_3$. Un certain nombre de signaux, concernant des carbones de même parité, ne diffèrent entre eux que par moins de une partie par million : les attributions effectuées peuvent être inversées.

Centre d'Études pharmaceutiques,
de l'Université de Paris-Sud,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 317,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses du tyveloside de méthyle (didésoxy*-3.6 α-D-arabino-*hexopyrannoside de méthyle) et de l'amino*-6 *didésoxy*-3.6 α-D-arabino-*hexopyrannoside de méthyle*. Note (*) de **Claude Monneret, Jean-Claude Florent** et **Yves Chapleur,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les didésoxy-3.6 α-D-*arabino*-hexopyrannoside de méthyle (tyveloside de méthyle) et amino-6 didésoxy-3.6 α-D-*arabino*-hexopyrannoside de méthyle ont été synthétisés en sept étapes à partir de l'α-D-mannoside de méthyle. Les étapes-clefs sont l'activation sélective de l'alcool primaire du mannoside de méthyle et l'ouverture stéréospécifique d'acétals benzylidéniques en C-2, C-3.

Methyl 3,6-*dideoxy*-α-D-arabino-*hexopyranoside (methyl* α-D-*tyveloside) and methyl* 6-*amino*-3,6-*dideoxy*-α-D-arabino-*hexopyranoside were synthesized in seven steps from methyl* α-D-*mannoside. Key steps are selective activation of the primary hydroxyle group of mannoside and stereospecific ring opening of benzylidene rings on* C-2, C-3.

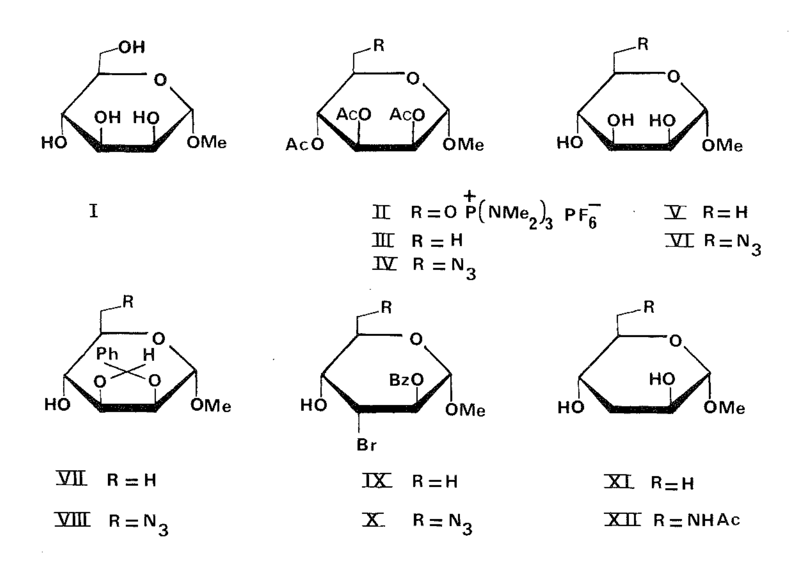
Comme nous l'avons récemment montré ([1]), le didésoxy-3.6 α-D-*arabino*-hexopyrannoside de méthyle (tyveloside de méthyle) donne, en solution dans le benzaldéhyde et en présence de chlorure de zinc, un furannoside de méthyle comportant une fonction ester benzoïque en C-2 et une fonction éther benzylique en C-5. La nature différente de ces deux groupements fonctionnels permet de déprotéger sélectivement, soit l'alcool en C-2, soit l'alcool en C-5 et représente potentiellement une voie d'accès à des amino-2 ou amino-5 sucres. Ceci nous a amenés à envisager la synthèse du tyveloside de méthyle d'une façon plus préparative. La synthèse d'un tel sucre n'est pas sans intérêt puisque le tyvelose est un sucre naturel qui a été isolé de l'endotoxine de *Salmonella typhi* ([2]). Lié à un reste D-mannose, il constitue le fragment terminal des unités répétitives des chaînes latérales O-spécifiques des lipopolysaccharides du groupe D_1 des *Salmonella* [([3]), ([4])]. Différentes synthèses du tyvelose ont déjà été proposées ([5]). Certains d'entre nous ([6]) ont par ailleurs décrit une synthèse du tyvelose à partir de l'O-benzylidène-4.6 α-D-mannopyrannoside de méthyle. Toutefois, la synthèse spécifique de ce benzylidène s'avère difficile, que ce soit par action ménagée du benzaldéhyde et du chlorure de zinc ou que ce soit par action du benzaldéhyde et de l'acide formique ([7]), les deux méthodes conduisant à des mélanges de mono et dibenzylidène du D-mannose.

Nous avons recherché une voie de synthèse qui utiliserait un intermédiaire permettant d'introduire par ailleurs une fonction amine en C-6 de façon à préparer également l'amino-6 didésoxy-3.6 α-D-*arabino*-hexopyrannoside de méthyle et son dérivé N-acétyle. Ce dérivé, et les essais préliminaires le confirment, devrait conduire (aldéhyde benzoïque et acide de Lewis), au furannoside de méthyle correspondant ([1]), et de là, au diamino-2.6 tridésoxy-2.3.6 hexopyrannosides, sucres constituants de certains aminoglycosides antibiotiques.

Les présentes synthèses utilisent l'activation sélective de l'hydroxyle primaire de l'α-D-mannopyrannoside de méthyle I par les sels de phosphonium pour accéder, soit au dérivé désoxy-6 III, soit au dérivé azido-6 IV, puis la conversion régio et stéréospécifique ([6]) des acétals O-benzylidéniques-2.3 de configuration D-*manno* VII et VIII, sous l'action du N-bromosuccinimide, en dérivés bromés en C-3 de configuration D-*altro* IX et X.

Le tri-O-acétyl-2.3.4 désoxy-6 α-D-mannopyrannoside de méthyle III est obtenu à partir de I selon Castro et coll. ([8]), par l'intermédiaire du sel de tris-diméthylaminophosphonium II (rendement global 50 %; F 84-85° éthanol; $[\alpha]_D^{20} + 58°$). Celui-ci est désacétylé par transestérification (solution méthanolique de méthanolate de sodium 0,5 M) pour donner quantitativement V (F 106-107° acétate d'éthyle; $[\alpha]_D^{20} + 70°$ méthanol) ([10]). Traité selon

la méthode d'Evans ([11]) [α, α-diméthoxytoluène, acide *p*-toluène sulfonique, N, N-diméthylformamide (DMF)], V fournit le dérivé benzylidénique VII (rendement 95 %). L'ouverture de l'acétal est réalisé par le N-bromosuccinimide dans le tétrachlorure de carbone ([12]). Elle conduit stéréospécifiquement ([6]) à IX (F 52-53° hexane-éther; $[\alpha]_D^{20} - 14°$) ([13]). La réduction de IX par l'aluminohydrure de lithium dans le tétrahydrofuranne donne le didésoxysucre XI, identifié au tyveloside de méthyle (F 82-83° acétone-hexane; $[\alpha]_D^{20} + 102°$, eau) ([5b]).



Le tri-O-acétyl-2.3.4 azido-6 α-D-mannopyrannoside de méthyle IV est obtenu selon Castro et coll. ([8]) par substitution nucléophile de II par l'azoture de sodium (Rdt global I → IV : 87 %; F 96° éthanol; $[\alpha]_D^{20} + 61°$). Après désacétylation (solution méthanolique de méthanolate de sodium 0,5 M), l'azido-alcool VI est traité selon Evans ([11]) pour donner le dérivé acétalique VIII (rendement 80 %). Le dérivé bromé X (laque; $[\alpha]_D^{20} + 17°$) obtenu (rendement 93 %) par action du N-bromosuccinimide sur VIII, est réduit (aluminohydrure de lithium dans le tétrahydrofuranne) et le produit de réduction immédiatement acétylé en solution dans le méthanol pour fournir l'acétamido-6 didésoxy-3.6 α-D-*arabino* hexopyrannoside de méthyle XII (rendement 40 %; F 141-142°, méthanol; $[\alpha]_D^{20} + 93°$, méthanol).

Les composés nouveaux décrits ont fourni des analyses centésimales et des spectres de résonance magnétique nucléaire en accord avec les structures proposées. Les pouvoirs rotatoires, sauf exceptions signalées, ont été mesurés dans le chloroforme à une concentration voisine de 1.

MM. Castro et Khuong-Huu ont suivi avec intérêt la réalisation de ce travail.

(*) Séance du 7 novembre 1977.

([1]) J.-C. Florent, C. Monneret et Q. Khuong-Huu, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 243.

([2]) G. Pon et A. M. Staub, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 1132; O. Westphal, *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 314.

([3]) O. Luderitz, K. Jann et P. Wheat, *Comprehensive Biochem.*, A 26, 1968, p. 105.

([4]) A. M. Staub, A. Tinelli, O. Luderitz et O. Westphal, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 303.

(5) (*a*) E. H. Williams, W. A. Szarek et J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 796 et références citées; (*b*) M. Haga, M. Chonan et S. Tejima, *Carbohydr. Res.*, 16, 1971, p. 486.

(6) C. Monneret, J.-C. Florent, N. Gladieux et Q. Khuong-Huu, *Carbohydr. Res.*, 50, 1976, p. 35.

(7) J. G. Buchanan et J. C. P. Schwarz, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4770.

(8) B. Castro, Y. Chapleur et B. Gross, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3034.

(9) S. Hanessian, M. M. Ponpipom et P. Lavallée, *Carbohydr. Res.*, 24, 1972, p. 45.

(10) D. M. Clode, D. Horton et W. Weckerle, *Carbohydr. Res.*, 49, 1976, p. 305 et références citées.

(11) M. E. Evans, *Carbohydr. Res.*, 21, 1972, p. 473.

(12) S. Hanessian, *Carbohydr. Res.*, 2, 1966, p. 86.

(13) J. C. Florent, C. Monneret et Q. Khuong-Huu, *Carbohydr. Res.*, 56, 1977, p. 301.

C. M. et J.-C. F. :
Institut de Chimie
des Substances naturelles
du C.N.R.S.,
91190 *Gif-sur-Yvette ;*
Y. C. :
Laboratoire de Chimie Organique II,
Université de Nancy-I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Activation des hydrocarbures. Alkylation des aromatiques par les cycloalcanes en présence de chlorure d'alkyle et de* $AlCl_3$. Note (*) de **Charles Ndandji, Michel Desbois, Roger Gallo** et **Jacques Metzger,** présentée par M. Marc Julia.

Le benzène est alkylé par les cycloalcanes en présence de chlorure d'alkyle et de $AlCl_3$. La réaction de transalkylation par les cycloalcanes peut être plus importante que l'alkylation directe par le chlorure d'alkyle et dans certains cas exclusive. On observe éventuellement une isomérisation mais pas de fragmentation des cycloalcanes. Le marquage isotopique confirme un mécanisme d'activation par transfert intermoléculaire d'hydrure.

Benzene is alkylated by cycloalkanes with alkyl chlorides and $AlCl_3$. *The transalkylation reaction by cycloalkanes may be more important than the direct alkylation by the alkyl chloride, and in certain cases is the sole reaction. Isomerisation but no fragmentation of cycloalkanes is observed. Isotopic labelling gives good evidence for an activation mechanism by intermolecular hydride transfer.*

Les alkylations du benzène par les hydrocarbures sont une variante non conventionnelle des réactions de Friedel et Crafts ([1]). Ces réactions s'effectuent généralement à des pressions et températures élevées qui entraînent un craquage des paraffines (alkylations destructives) [([1]), ([2])]. Cependant des travaux récents ont confirmé que l'on pouvait alkyler le benzène par des isoparaffmes en présence de chlorure d'alkyle, et de catalyseur $AlCl_3$, à température et pression ambiantes ([3]). Du fait de l'intérêt des cycloalkylbenzènes comme fluides fonctionnels ([4]), nous avons étendu les travaux précédents en utilisant les cycloparaffmes comme réactifs d'alkylation. Notre but était également de préciser le mécanisme de ces réactions afin de pouvoir les généraliser.

La réaction d'alkylation du benzène par les chlorures d'alkyle en catalyse de Friedel et Crafts conduit normalement au monoalkyl benzène (RAr) et à des polyalkylbenzènes ([5]). En effectuant la réaction en présence d'un cycloalcane secondaire ou tertiaire nous avons observé, parallèlement, la formation de cycloalkylbenzène (CYAAr) et, en faible quantité, de benzène di ou polyalkylé par des substituants dérivés du cycloalcane et (ou) du chlorure. Le produit de monoalkylation directe RAr et de transalkylation CYAAr prédominent (tableau), sauf dans le cas de l'expérience **2** où on obtient essentiellement de la polyalkylation.

En prenant l'exemple du cyclohexane, un mécanisme rendant compte de l'essentiel des résultats est le suivant :

$$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons (R^+, AlCl_4^-) \qquad \mathbf{1}$$

$$R^+ + PhH \rightleftharpoons RPh + H^+ \qquad \mathbf{2}$$

$$R^+ + C_6H_{12} \rightleftharpoons RH\uparrow + C_6H_{11}^+ \qquad \mathbf{3}$$

$$C_6H_{11}^+ + PhH \rightleftharpoons C_6H_{11}\text{—}Ph + H^+ \qquad \mathbf{4}$$

$$RPh + R^+ (\text{ou } C_6H_{11}^+) \rightleftharpoons RC_6H_4R (\text{ou } C_6H_{11}) + H^+ \qquad \mathbf{5}$$

TABLEAU

N° exp.	RX (mole)	CYAH (a) (mole)	Ar (b) (mole)	$AlCl_3$ (mole)	T (°C)	RAr (c) (Rdt)	CYA Ar (d) (Rdt)	Conv. (h) (%)	Sélect. (i) (%)
1	*i*-PrCl 0,25	C_6H_{12} (e) 0, 58	C_6H_6 1,27	0,075	55	*i*-PrPh (24 %)	$C_6H_{11}Ph$ (16 %)	55	35
2	*t*-BuCl 0,25	C_6H_{12} 0,58	C_6H_6 1,27	0,075	55	*t*-BuPh (traces)	$C_6H_{11}Ph$ (4,3 %)	96	4.5
3	*i*-PrCl 0,25	$CH_3C_6H_{11}$ (f) 0,58	C_6H_6 1,27	0,075	55	*i*-PrPh (13 %)	$CH_3C_6H_{10}Ph$ (23 %)	32	72
4	*t*-BuCl 0,25	$CH_3C_6H_{11}$ 0,58	C_6H_6 1,27	0,075	55	*t*-BuPh (traces)	$CH_3C_6H_{10}Ph$ (43 %)	80	54
5	$PhCH_2Cl$ 0,25	$CH_3C_6H_{11}$ 0,90	C_6H_6 0,50	0,055	25	$PhCH_2Ph$ (10 %)	$CH_3C_6H_{10}Ph$ (33 %)	45	73
6	*i*-PrCl 0,25	C_6H_{12} 0,58	$CH_3C_6H_5$ 1,27	0,075	55	*i*-$PrC_6H_4CH_3$ (68 %)	$C_6H_{11}C_6H_4CH_3$ (4 %)	86	4.6
7	*i*-PrCl 0,125	C_6H_{12} 0,29	ClC_6H_5 0,68	0,037	55	*i*-PrC_6H_4Cl (4 %)	$C_6H_{11}C_6H_4Cl$ (31 %)	40	77
8	*t*-BuCl 1	$C_{10}H_{18}$ (g) 2	C_6H_6 4	0,20	30	*t*-BuPh (traces)	$C_{10}H_{17}Ph$ (58 %)	63	92

(a), cycloalcane; (b), aromatique; (c), alkylaromatique : produit d'alkylation directe; (d), cycloalkylaromatique : produit de transalkylation; (e), cyclohexane; (f), méthylcyclohexane; (g), décaline; (h), conversion par rapport à RX qui est le réactif limitant; (i), sélectivité en produit de monotransalkylation CYA Ar.

Ce mécanisme est équivalent à celui proposé par Schmerling dans un travail récent ([3]).

L'analyse des produits obtenus est en accord avec un mécanisme à intermédiaire cationique. Quand le cyclohexane est utilisé, on retrouve en fin de réaction du cyclohexane et un peu de méthylcyclopentane, de même que dans le réarrangement cyclohexane ⇄ méthyl-cyclopentane catalysé par $AlCl_3$ qui se produit par un intermédiaire cyclohexyl carbénium ([6]). Inversement à celui du cyclohexane le cycle des autres cycloparaffines ne se réarrange pas.

A la différence de ce qui se produit avec les isoparaffines aliphatiques on n'observe pas de fragmentation détectable des cycloparaffines. Dans tous les cas il se dégage un hydrocarbure, provenant du chlorure, que l'on piège et analyse à froid par RMN du proton. Quand on utilise du chlorure d'isopropyle ou de tertiobutyle on met en évidence respectivement du propane ou de l'isobutane.

Toutes choses égales par ailleurs, un chlorure conduisant à un cation plus stable (t-BuCl > $PhCH_2Cl$ > i-PrCl) ou un aromatique activé (expérience **6**) donne une meilleure conversion. Par contre, la sélectivité en produit de transalkylation dépend à la fois de la structure du chlorure et de celle de la paraffine et semble meilleure avec un aromatique désactivé (expérience **7**). Dans certains cas (expérience **8**) on observe une très bonne sélectivité en transalkylation en même temps qu'on n'obtient que des traces d'alkylation directe.

Avec le méthylcyclohexane on obtient un mélange d'isomères méthyl-2.3 ou 4-phénylcyclohexanes; on ne détecte pas d'isomère méthyl-1-phénylcyclohexane. Ceci est en accord avec des résultats antérieurs ([7]).

Le produit de transalkylation obtenu avec le cyclohexane est uniquement du phénylcyclohexane et non son isomère le phényl-méthylcyclopentane (les caractéristiques chromatographiques et spectroscopiques comparées à celles d'un échantillon authentique sont sans ambiguïté). Ce résultat est intéressant car l'emploi du cyclohexane est difficile ([8]) comme agent d'alkylation dans des conditions douces, sauf en milieu superacide ([9]) (par exemple le cyclohexane n'alkyle pas le benzène en présence de polychlorures et de $AlCl_3$) ([10]).

Le résultat le plus important de cette étude est la possibilité d'activer les cycloalcanes en réactifs électrophile (équation **3**).

$$R^+ + \text{(H)} \rightleftarrows RH\uparrow + \text{(H)}^+ \qquad \mathbf{3}$$

Pour vérifier si l'échange se fait suivant l'équation **3**, nous avons utilisé du cyclohexane deutérié (C_6D_{12}) dans les conditions de réaction suivantes :

$$ClC_6H_5 + C_6D_{12} + t\text{-BuCl} \xrightarrow{AlCl_3}$$

On identifie par couplage CPG/SM un produit dont la masse correspond à $C_6D_{11}C_6H_4Cl$. On piège un gaz dont le spectre de RMN du ^1H, enregistré à froid, comporte un triplet (δ, $0{,}875 . 10^{-6}$; J, 1 Hz) compatible avec $(CH_3)_3CD$. L'irradiation du deutérium donne un singulet bien résolu (δ, $0{,}875 . 10^{-6}$) et confirme la présence de deutério-2 méthyl-2 propane.

Ces résultats de marquage isotopique sont en accord avec un transfert intermoléculaire d'hydrure [([6]), ([11])] en milieu acide de Lewis, sans dispersion (scrambling) du deutérium. Le terme transfert d'hydrure correspond à un bilan global, et il se produit, sans doute, un intermédiaire tricoordiné du type de ceux proposés par Olah ([12]).

$$R^+ + -\overset{|}{\underset{|}{C}}-D \rightleftarrows \left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdots\left\langle\begin{matrix} R \\ D \end{matrix}\right. \right]^{\oplus} \rightleftarrows RD + -\overset{|}{\underset{|}{C}}^{\oplus}$$

Ce travail apporte deux informations : d'une part si l'activation des cycloparaffines se produit par échange avec un cation il doit être possible d'effectuer les réactions décrites dans cet article en présence de tout précurseur de cation. D'autre part les bons résultats obtenus avec le chlorobenzène indiquent que l'on pourrait transalkyler les aromatiques désactivés avec une bonne sélectivité. Nous poursuivons cette étude.

(*) Séance du 17 octobre 1977.

([1]) R. MIETHCHEN et C. F. KRÖGER, *Z. Chem.*, 15, 1975, p. 135.
([2]) A. V. GROSSE, J. M. MAVITY et V. N. IPATIEFF, *J. Org. Chem.*, 3, 1938, p. 137.
([3]) L. SCHMERLING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 6134.
([4]) J. L. SMEE, V. R. PUTTAGUNTA, R. F. S. ROBERTSON et S. R. HATCHE, *Organic Coolant Summary Report*, Whiteshall, Nuclear Research Establishment, Pinawa, Manitoba, 1975.
([5]) G. A. OLAH, *Friedel-Crafts Chemistry*, G. A. OLAH, ed., John Wiley, New York, 1973.
([6]) C. D. NENITZESCU dans *carbonium ions*, G. A. OLAH et P. V. R. SCHLEYER, ed., II, chap. 13, John Wiley, New York, 1970.
([7]) A. SCHNEIDER, U. S. Pat. 2 681 373 (1954); B. S. FRIEDMAN, F. L. MORRITZ et C. J. MORRISSEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1465.
([8]) S. H. PATINKIN et B. S. FRIEDMAN dans *Friedel et Crafts and related reactions*, II, part 1, John Wiley, 1964, p. 112.
([9]) R. MIETHCHEN, K. HOFFMANN, K. P. WOLTANSKI et K. WIECHERT, *Z. Chem.*, 14, 1974, p. 53.
([10]) L. SCHMERLING, R. W. WELCH et J. P. LUVISI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2636.
([11]) N. C. DENO, H. J. PETERSON et G. S. SAINES, *Chem. Rev.*, 60, 1960, p. 7.
([12]) G. A. OLAH, *Angew. Chem. Internat.*, 12, 1973, p. 173.

I.P.S.O.I.,
Faculté des Sciences et Techniques,
Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13013 *Marseille,*
et
C.R.D. Rhône-Poulenc,
24, *avenue Jean-Jaurès,*
69150 *Décines.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action du tertiobutanol dans l'oxydation du diméthylsulfoxyde en présence de tertiobutylate de potassium.* Note (*) de **Danièle Dussoubs, Alain Périchaud** et **Louis Savidan,** présentée par M. Marc Julia.

L'addition de *t*BuOH aux solutions DMSO-*t*BuOK commence par accroître fortement la vitesse d'autoxydation puis la ralentit à concentrations plus grandes.

The addition of tBuOH *to the* DMSO-tBuOK *medium in small amounts strongly increases the rate of autoxidation, then, in larger amounts, slows it down.*

Au cours d'un travail antérieur ([1]) nous avons prévu de réaliser des oxydations par l'oxygène dans le DMSO en présence de *t*BuOK à température ambiante et nous avons donc entrepris d'évaluer le risque d'oxydation du solvant.

Ce phénomène a été étudié à 80°C dans le HMPT [([2]), ([3])]. A 25°C nous avons constaté que la quantité d'oxygène fixé par le DMSO est loin d'être négligeable et qu'elle dépend linéairement de la concentration en anions dans le milieu.

D'après Russell ([4]), les solutions DMSO-*t*BuOK sont stables vis-à-vis de l'oxygène à température ambiante en présence de *t*BuOH. Dans les mêmes conditions, nous avons trouvé au contraire que l'absorption d'oxygène est encore importante (0,15 mole par mole de *t*BuOK en 5 h).

Il nous a donc paru intéressant de préciser l'action du *t*BuOH dans l'oxydation du DMSO en présence de *t*BuOK.

Pour une même concentration en *t*BuOK, nous avons fait varier les quantités de *t*BuOH et mesuré les volumes d'oxygène absorbé.

Les résultats sont consignés dans le diagramme.

Il apparaît clairement que la vitesse initiale d'absorption d'oxygène dépend de la quantité d'alcool mise en jeu, avec un maximum pour $R = 1/16$.

On distingue 2 étapes dans la réaction, les courbes représentatives ne montrant que la première, très rapide.

Quelles que soient les conditions, avec ou sans *t*BuOH, et pour une plage de concentration étendue, il y a fixation rapide d'environ une mole d'oxygène par mole de *t*BuOK. L'absorption continue lentement pendant une centaine d'heures jusqu'à atteindre environ 2,9 moles d'oxygène par mole de *t*BuOK, cette limite n'ayant pas été déterminée avec précision.

Parmi les produits isolés on trouve de l'acide méthanesulfonique et de la diméthylsulfone dont la formation au cours de cette réaction est déjà signalée par Russell ([4]). Wallace ([2]), qui réalise l'oxydation à 80°C dans le HMPT, ne trouve pas de diméthylsulfone mais les courbes d'absorption qu'il publie sont identiques aux nôtres.

Nous constatons qu'il y a proportionnalité entre volume total d'oxygène absorbé en fin de réaction et quantité de base.

Nous avons vérifié d'autre part que la réaction a encore lieu quand *t*BuOK est remplacé par KOH, quoique beaucoup plus lentement; mais non en l'absence de base.

Tout cela nous suggère que la première étape est l'oxydation de l'anion diméthylsufmyle, qui peut s'écrire globalement :

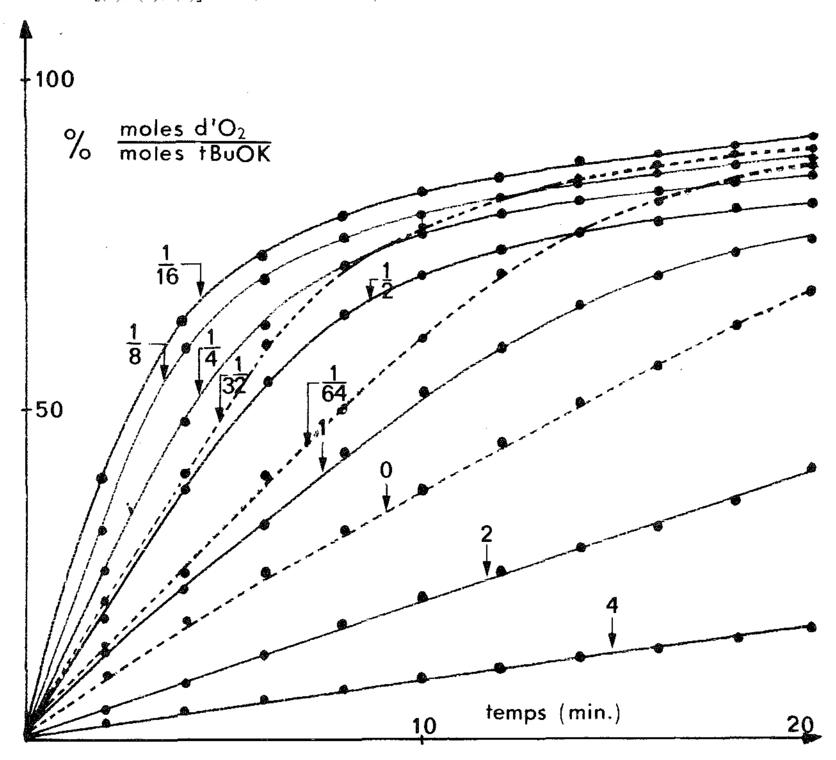
$$CH_3SOCH_2^- + O_2 \rightarrow CH_3SOCH_2OO^-.$$

L'anion peroxydé instable conduirait ensuite, suivant un mécanisme qui reste à préciser, avec éventuellement absorption d'une nouvelle quantité d'oxygène, aux composés indiqués.

Il est admis que le *t*BuOK réagit sur le DMSO pour donner ([5]) l'anion diméthylsulfinyle

$$\text{(I)} \qquad CH_3SOCH_3 + t\text{BuOK} \rightleftarrows CH_3SOCH_2^-K^+ + t\text{BuOH},$$

la valeur de la constante de cet équilibre reste controversée, variant suivant la littérature [([6]), ([7]), ([8])] de $7{,}7.10^{-3}$ à $1{,}5.10^{-7}$.



Courbes d'absorption d'oxygène à 25°C pour différentes valeurs du rapport

$$R = \frac{|t\text{BuOH}|}{|t\text{BuOK}|} \quad (35 \text{ ml de DMSO; } 7{,}5.10^{-3} \text{ mole de } t\text{BuOK}).$$

Pour la clarté du schéma les courbes R = 0, 1/32, 1/64 ont été reproduites en pointillé.

En prenant la valeur la plus forte déterminée par spectroscopie Raman ([6]), on trouve que nos solutions 0,214 M de *t*BuOK dans le DMSO contiennent à l'équilibre 0,107 M de *t*BuOH.

Dans cette hypothèse, l'addition de *t*BuOH dans le rapport R = 1/16 augmentant d'environ 10 % sa concentration, modifie très peu le milieu et ne peut entraîner un quadruplement de la vitesse d'oxydation. Nos résultats vont donc en faveur d'une valeur plus faible de la constante sans malheureusement nous fournir un moyen de la calculer.

On peut d'autre part, en admettant que l'oxydation du carbanion donne lieu aussi à un équilibre, penser que l'addition de *t*BuOH la défavorise. C'est ce que l'on observe quand la concentration en alcool est double ou triple de celle en *t*BuOH. Toutefois nous ne pouvons pas dire comme Russell (4) que la fixation d'oxygène est nulle pour $R=5$. Il y a donc lieu d'aborder avec précaution l'oxydation de substances organiques dans un tel milieu, en corrigeant éventuellement les résultats obtenus.

Le résultat essentiel de notre étude est de montrer que l'addition de *t*BuOH en faible quantité augmente au contraire considérablement la vitesse d'oxydation du milieu. Ceci doit être considéré comme une augmentation de la basicité cinétique très souvent invoquée (9) pour expliquer la forte réactivité des solutions alcalines de DMSO.

Nous admettons, compte tenu de ce que l'on sait dans d'autres cas sur les vitesses respectives de formation des carbanions et de leur oxydation, que ce deuxième stade est beaucoup plus rapide. Le système n'est pas en équilibre et l'anion de Corey est oxydé aussitôt formé. L'effet observé s'explique alors par une augmentation de la vitesse d'échange des protons dans la réaction (I) quand on ajoute du *t*BuOH au *t*BuOK. C'est précisément ce que trouvent Brauman et Nelson [(10)-(11)] à partir de l'élargissement en RMN des raies OH et satellites du ^{13}C dans le même milieu. Ils observent un accroissement maximal de la vitesse d'échange de protons d'un facteur 20 pour un rapport $R=2$. Le rapprochement avec nos valeurs, vitesse d'oxydation 4 fois plus grande pour $R=1/16$, s'impose et l'écart numérique peut venir de ce que, se servant d'une méthode physique, ils étudient la cinétique d'échange des protons sans modifier la composition statistique du système, qui reste en équilibre. Notre méthode chimique, mesure bien la vitesse de formation des anions mais, les détruisant aussitôt, ne laisse pas l'équilibre s'instaurer. Nous pouvons donc conclure, comme Brauman et Nelson que l'anion diméthylsulfmyle se fait plus vite que dans la réaction (I) par une autre voie impliquant la formation d'un complexe *t*BuOH-*t*BuOK. La vitesse initiale d'oxydation croît avec R, c'est-à-dire avec la quantité de *t*BuOH disponible pour s'associer avec *t*BuOK jusqu'à $R=1/16$ mais, bien que ce maximum soit certainement en relation avec elle, nous ne pouvons faire d'hypothèses sur la composition du complexe.

Un certain nombre de points restent d'ailleurs obscurs; nous avons par exemple relevé le paradoxe qu'il y a à trouver un faisceau de courbes qui, pendant plus de la moitié de la première étape, sont des droites. En effet, dès que la réaction a commencé, du *t*BuOH se forme et la vitesse devrait augmenter pour toutes celles où la concentration initiale est inférieure à $R=1/16$, notamment le témoin ($R=0$) et diminuer pour les autres.

Notre étude se poursuit donc pour tenter d'élucider ce mécanisme.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Réactifs.* — Le tertiobutylate de potassium a été préparé selon la méthode de Skattebøl (12) puis sublimé [(13), (14)]. Son degré de pureté est alors de 99,8 %. Le *t*BuOH et le DMSO utilisés sont de qualité Merck pour synthèse.

Expérience. — Le *t*BuOK sublimé (0,84 g; $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ mole) est placé dans un ballon de 250 ml, surmonté d'une ampoule à brome contenant le solvant (DMSO ou DMSO + *t*BuOH). Les réactifs sont balayés pendant 15 mn par un courant d'azote. Le solvant est alors ajouté sous azote lentement avec agitation magnétique. Après dissolution, le courant d'azote et l'agitation sont arrêtés et le système est purgé pendant 5 mn avec de l'oxygène. Le ballon réactionnel est alors relié à un dispositif de mesure de volume d'oxygène, une forte agitation est mise en action, et on commence les mesures d'absorption d'oxygène.

Analyse. – L'acide méthane sulfonique et la diméthylsulfone ont été identifiés grâce à des échantillons authentiques par chromatographie en phase liquide sur gel de silice « SI 60 Merck » (Chromatem 38, Touzart et Matignon).

(*) Séance du 31 octobre 1977.

(1) A. PERICHAUD et L. SAVIDAN, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 991.
(2) T. J. WALLACE, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4017.
(3) T. J. WALLACE, H. POBINER, F. A. BARON et A. SCHRIESHEIM, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3147.
(4) G. A. RUSSELL, E. G. JANZEN, H. D. BECKER et F. J. SMENTOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2652.
(5) E. J. COREY et M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 866.
(6) J. I. BRAUMAN, J. A. BRYSON, D. C. KAHL et N. J. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6679.
(7) C. D. RITCHIE et R. E. USCHOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2960.
(8) A. LEDWITH et N. MCFARLANE, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 108.
(9) D. J. CRAM, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, IV, Academic Press, New York.
(10) J. I. BRAUMAN, N. J. NELSON et D. C. KAHL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 490.
(11) J. I. BRAUMAN et N. J. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 491.
(12) L. SKATTEBØL et S. SOLOMON, *Organic Synthesis*, 49, 1969, p. 35.
(13) H. FEVER, J. W. SHEPHERD et C. SAVIDES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4364.
(14) A. J. VANDERZEEUW et H. R. GERSMANN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 1535.

Centre Universitaire
de Marseille-Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13009 *Marseille.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de polyamides fluorés.* Note (*) de **Bernard Boutevin, Jean-Pierre Hugon** et **Yves Pietrasanta,** transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse des polyamides fluorés, encore peu étudiée, a été effectuée à partir de diesters méthyliques fluorés

$$CH_3CO_2-(CF_2-CFCl)_n-CF_2-CO_2CH_3 \qquad (n=1 \text{ et } 2)$$

et de diamines aliphatiques et aromatiques. Après la mise au point d'une nouvelle méthode de polycondensation en masse, de ces polymères, l'étude de leurs caractéristiques spectrographiques nous a permis de confirmer la structure des motifs. Nous avons aussi évalué la masse moléculaire des polymères et étudié le degré d'avancement de la réaction.

The synthesis of fluorinated polyamides has been realized from the fluorinated methyl diesters

$$CH_3-CO_2(CF_2-CFCl)_n\,CF_2-CO_2CH_3 \qquad (n=1,\,2)$$

and from aliphatic and aromatic diamines. A new method of mass polycondensation of these polymers is described. The structural unit of the polymers was determined by spectrographic methods and their molecular mass as well as the degree of advancement of the reaction were also evaluated.

La synthèse de polyamides fluorés a été très peu étudiée jusqu'ici. Cela est dû, d'une part, aux difficultés rencontrées pour la synthèse des composés fluorés difonctionnels et, d'autre part, aux difficultés d'utiliser les méthodes classiques permettant d'accéder à ces polymères.

Actuellement, deux grandes méthodes de synthèse permettent d'accéder aux polyamides, les polymérisations interfaciales qui mettent en œuvre les dichlorures d'acides et surtout la polycondensation des diesters fluorés avec des diamines hydrocarbonées.

Malichenko [([1]), ([2]), ([3])], Knunyants ([4]), Caporiccio et coll. ([5]) utilisent des dichlorures d'acides tels que

$$ClOC-C_6H_4-O-C_6F_4-O-C_6H_4-COCl$$

et

$$ClOC-CF_2-O-(C_2F_4O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-COCl$$

et les diamines

$$H_2N-CH_2-(CF_2)_n-CH_2-NH_2 \qquad \text{et} \qquad H_2N-C_6H_4-(CF_2)_n-C_6H_4-NH_2.$$

Allewelt ([6]), Schweiker et coll. ([7]) utilisent la seconde méthode avec des diamines hydrocarbonées primaires et secondaires.

L'influence des groupements fluorés sur la réactivité des monomères, mais aussi sur les propriétés des polymères obtenus, a été étudiée par tous ces auteurs. Cependant, les caractéristiques physiques de ces polymères, notamment en ce qui concerne les masses moléculaires, sont très peu développées. D'autre part, ces réactions mettent en œuvre des dichlorures fluorés ou des diamines fluorées qui sont, soit très instables, soit difficiles à préparer et à purifier.

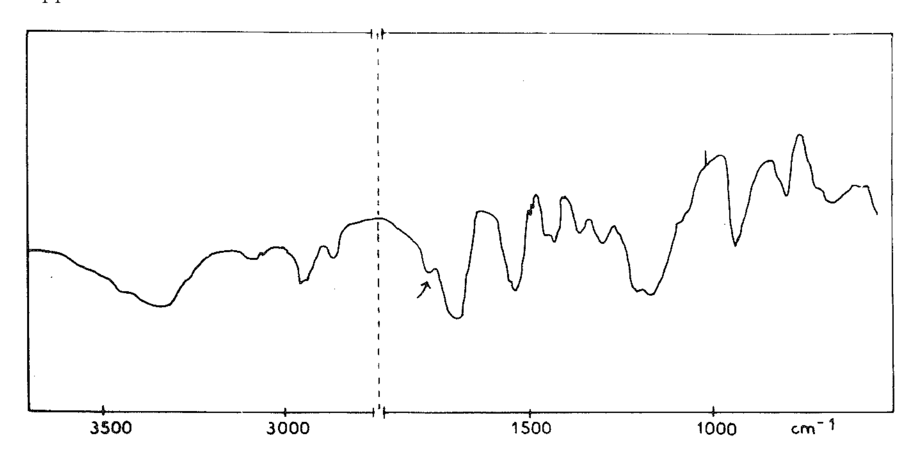
Nous avons donc utilisé les diacides et les diesters chlorofluorés ([8]) de formule

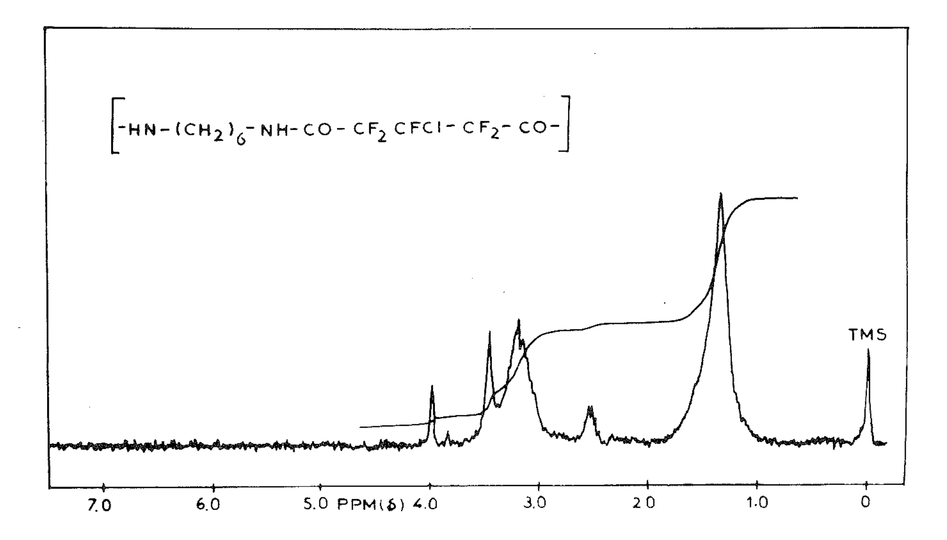
$$ROOC-CF_2-(CFCl-CF_2)_n-COOR \qquad (I,\ R=H,\ CH_3).$$

Nous avons tout d'abord préparé les sels d'acides (I) avec la diphényl méthane-4.4'-diamine et l'hexaméthylène diamine. La réaction est effectuée dans l'éther et la purification est réalisée par lavages successifs au moyen de l'éthanol.

Cependant, nous n'avons pu obtenir les polyamides correspondants par déshydratation thermique car ces sels se décomposent au-dessous de leur température de fusion supérieure à 300°C.

Nous avons réalisé cette réaction dans le toluène qui permet la distillation azéotropique de l'eau formée, mais après 2 h de réaction à ébullition du toluène, nous n'avons pas observé l'apparition d'eau.





L'utilisation des sels ne conduisant pas aux polymères attendus, nous avons basé notre étude sur la polycondensation des diesters (I) avec des diamines hydrocarbonées. Si les réactions de transestérification de diesters fluorés par des diols sont difficiles ([9]), les réactions d'aminolyse sont beaucoup plus faciles; en effet, la synthèse de mono et diamides chlorofluorés est effectuée par action des esters sur l'ammoniac avec des rendements quantitatifs ([8]).

Nous avons donc étudié l'action des diesters (I) sur les diamines (II) :

$$H_2N-R-NH_2 \text{ (II)}; \quad R=-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-; \quad -C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-;$$

La réaction se fait en plusieurs étapes, la première étape est réalisée à 50°C en tube scellé avec des quantités stœchiométriques de diamines et de diesters. Le mélange réactionnel mousse et on observe un reflux de méthanol. La seconde étape est effectuée sous vide poussé à 90°C pendant 1 h. Les étapes ultérieures à 150 et même 200°C sont effectuées sous vide comme précédemment. Au cours de chaque étape, des échantillons sont prélevés et analysés par infrarouge, RMN, analyse centésimale et viscosimétrie.

Avec la diamine aromatique, on obtient un polymère de coloration rouge et de haut point de fusion (T_f : 300°C). L'analyse élémentaire et la spectrométrie infrarouge confirme la structure du maillon

$$-(NH-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-CO-CF_2-CFCl-CF_2-CO)- \quad \text{(III)}.$$

En effet, on observe une large bande à 1 680 cm^{-1} qui correspond à la fonction amide ainsi que les bandes à 3 400 cm^{-1} dues aux vibrations de valence $-NH-$. La présence des noyaux aromatiques est confirmée par les absorptions à 1 600 et 3 020 cm^{-1}. Lorsque la température de réaction est plus élevée, le polymère se décompose. Schweiker et coll. ([7]) ont d'ailleurs montré que les amines aromatiques sont moins réactives que leurs homologues saturés.

Avec les diamines aliphatiques on obtient des polymères partiellement solubles dans le DMF, l'acétone et le méthanol, et insolubles dans les autres solvants organiques. Les viscosités intrinsèques mesurées à 30°C dans le DMF sont comprises entre 0,04 et 0,1 dl/g, ces valeurs sont relativement faibles mais ne représentent que les parties solubles, c'est-à-dire de plus faible masse moléculaire. L'analyse élémentaire confirme la structure des motifs (IV) et (V) :

$$-(NH-R-NH-CO-CF_2-(CFCl-CF_2)_n-CO)- \quad (n=1 \text{ et } 2).$$

$$R=-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10} \quad \text{(IV)}; \quad -(CH_2)_6- \quad \text{(V)}.$$

La réaction a été contrôlée par les spectres infrarouges et RMN et l'évolution des signaux de l'extrémité fluorée. En effet en infrarouge, nous observons la bande d'absorption $\nu_{C=O}$ de l'amide à 1 685 cm^{-1} avec, en plus, une bande plus faible à 1 778 cm^{-1} caractéristique de l'ester fluoré. De même, en RMN on observe un singulet à 4.10^{-6} correspondant au déplacement chimique d'un groupement ester méthylique situé en α d'un groupement difluorométhylène. L'intensité des signaux montre que le degré d'avancement des réactions réalisées à 90°C est faible. Lorsqu'on élève la température, ces deux signaux sont atténués ou disparaissent.

Les masses moléculaires déterminées à partir des courbes d'intégration des spectres RMN sont comprises entre 3 000 et 5 000. Les points de fusion de ces polyamides sont compris entre 50 et 100°C pour l'hexaméthylène diamine et entre 130 et 180°C pour la dicyclohexyl méthane-4.4'-diamine.

Ainsi, la très grande réactivité des esters fluorés, due à la présence de groupements difluorométhylènes en α des fonctions carbonylées, nous a permis de préparer une série de

polyamides fluorés aliphatiques et aromatiques avec des chaînes chlorofluorées de longueur variable. Nous avons déterminé essentiellement le degré d'avancement de la réaction et les masses moléculaires des polymères par RMN.

(*) Séance du 7 novembre 1977.

(1) B. F. MALICHENKO et L. N. VILENSKAYA, *Vysokomol Soedin*, série A, 14, (10), 1972, p. 2076.
(2) B. F. MALICHENKO et coll., *Vysokomol Soedin*, série A, 13, (4), 1971, p. 809.
(3) B. F. MALICHENKO et coll., *Vysokomol Soedin*, série A, 16, (8), 1974, p. 1787.
(4) J. L. KNUNYANTS, S. N. VINOGRADOVA et B. R. LIVSHITS, U.S.S.R., 1968, 226845.
(5) G. CAPORICCIO, E. STREPPAROLA et G. BARGIGIA, *Ger. Offen*, 1973, 2321176.
(6) A. L. ALLEWELT, U.S.P., 1951, 2570180.
(7) B. S. MARKS and G. C. SCHWEIKER, *J. Polym. Sc.*, 43, 1960, p. 229.
(8) B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, *Europ. Polym. J.* 12, 1975, p. 231.
(9) E. B. DONGALA, *Thèse de Doctorat*, juin 1977.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École nationale supérieure de Chimie,
8, *rue École-Normale,*
34075 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides résiniques : époxydation des esters méthyliques dérivés du groupe pimarique.* Note (*) de **Bernard Delmond, Bernard Papillaud** et **Jacques Valade,** transmise par M. Raymond Calas.

Les auteurs étudient la réactivité vis-à-vis de l'époxydation des acides résiniques diterpéniques appartenant au groupe pimarique. L'époxydation des esters méthyliques dérivés de ces composés, au moyen de l'acide *p*-nitroperbenzoïque, a permis d'isoler les époxydes de configuration α et β issus de la double liaison intracyclique.

The authors study the reactivity of resin acids with pimarane skeleton in relation with epoxidation. Epoxidation of methyl esters of these compounds with p-nitroperbenzoïc acid has permitted the isolation of epoxides with α and β configuration from the intracyclic double bond.

L'époxydation de composés diterpéniques et, en particulier d'acides résiniques, conduit à des intermédiaires de synthèse très réactifs ([1]).

L'agent d'époxydation le plus couramment utilisé est l'acide métachloroperbenzoïque. J. W. Apsimon ([2]) a réalisé l'époxydation du sandaracopimarate de méthyle (**1**) avec ce peracide, en solution dans du chlorure de méthylène. Il obtint à côté de diènes et de produits secondaires l'époxy-8.14 de configuration β (**7**) et un alcool éthylénique, l'hydroxy-14 α-isopimarate de méthyle (**25**) :

16 15 14 9 8 CO_2CH_3 **1** CO_2CH_3 **7** OH CO_2CH_3 **25**

Nous avons repris cette réaction et avons montré ([3]) que l'alcool éthylénique provient d'une isomérisation de l'époxyde-8.14 de configuration α (**6**), au contact de l'acide *m*-chlorobenzoïque formé au cours de la réaction.

Pour éviter cette réaction secondaire, nous avons utilisé l'acide *p*-nitroperbenzoïque comme agent d'époxydation. En effet, sa réactivité est supérieure (environ 3 fois) à celle de l'acide *m*-chloroperbenzoïque ([4]) et de plus, la faible solubilité de l'acide *p*-nitrobenzoïque dans le chloroforme permet, en utilisant ce solvant, de supprimer son action sur les époxydes formés.

Avec ce réactif, nous avons pu obtenir ([3]) essentiellement un mélange (1/1) des deux *époxydes*-8.14 α (**6**) et β (**7**) à partir du sandaracopimarate de méthyle (**1**).

Nous avons alors étendu cette réaction à l'ensemble des esters méthyliques dérivés d'*acides pimariques* (**1-5**) afin d'étudier la différence de réactivité des deux doubles liaisons de ces composés en les plaçant dans des conditions de compétition vis-à-vis du réactif [acide *p*-nitroperbenzoïque (1,1 éq.); $CHCl_3$; 12 h; température ordinaire].

L'ensemble des résultats est rassemblé dans la figure 1.

Nous obtenons ainsi avec de bons rendements les *monoépoxydes* (**6-15**) issus de la double liaison intracyclique; les autres produits [diépoxydes (**16-20**), alcools éthyléniques (**23, 24**)]

sandaracopimarate de méthyle 1 → 6 43% + 7 43% + 16 8% + 21 traces

pimarate de méthyle 2 → 8 78% + 9 4% + 17 10% + 23 6%

isopimarate de méthyle 3 → 10 50% + 11 33% + 18 5% + 22 traces

$\Delta^{8,9}$ pimarate de méthyle 4 → 12 79% + 13 15% + 19 traces + 24 3%

$\Delta^{8,9}$ isopimarate de méthyle 5 → 14 47% + 15 43% + 20 6%

CO_2CH_3 · OH

FIGURE 1 - Epoxydation des esters méthyliques dérivés des acides pimariques par l'acide p-nitroperbenzoïque (1,1 éq.) ; $CHCl_3$; 12 h ; température ordinaire)

sont présents en très faibles proportions. Nous avons, d'autre part, noté la présence de traces des *monoépoxydes*-15.16 (**21, 22**) avec le *sandaracopimarate* (**1**) et l'*isopimarate de méthyle* (**3**) respectivement.

Tous les produits de ces réactions ont été isolés par chromatographie en phase liquide sur support d'alumine neutre partiellement désactivée puis caractérisés par les méthodes physicochimiques à notre disposition (infrarouge, masse, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C). Les analyses ainsi que ces caractéristiques sont en accord avec les structures proposées.

La détermination des configurations des époxydes ainsi que celle des alcools éthyléniques ont été réalisées par une étude approfondie de leurs caractéristiques physicochimiques, en particulier au moyen de la résonance magnétique nucléaire du ^{1}H et du ^{13}C ([5]).

Nous avons mis en évidence, d'autre part, au cours de cette étude, une différence importante de stabilité entre les époxydes de configuration α et leurs isomères β, qui se manifeste déjà au cours de leur isolement : les *époxydes* α évoluant au contact de l'alumine activée ou de traces d'acide ([3]).

C'est ainsi, par exemple, que l'époxy-8.14 α-pimarate de méthyle (**8**) en solution dans du chloroforme, en présence de traces d'acide, s'isomérise spontanément pour conduire à l'hydroxy-14 α pimaradiène-7.15 oate-18 de méthyle (**23**) :

CO_2CH_3 — $CHCl_3(H^+)$ → OH, CO_2CH_3

8 **23**

Ce comportement est en cours d'étude car sa maîtrise conditionne l'utilisation en synthèse de ces dérivés.

(*) Séance du 26 septembre 1977.

(1) J. W. Apsimon et H. Krehm, *Can. J. Chem.* 47, 1969, p. 2859.
(2) J. W. Apsimon, *Chem. Commun*, 1970, p. 83.
(3) B. Delmond, G. Pinto et J. Valade, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 465.
(4) B. M. Lynch et L. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1525.
(5) B. Delmond, B. Papillaud et J. Valade (en préparation).

Institut du Pin,
Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude chiroptique d'un heptaène antifongique : la candicidine. Effets du cholestérol et des membranes érythrocytaires.* Note (*) de **Joël Coulon, Jean Lematre** et **Maurice Pierfitte,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Étude par spectroscopie d'absorption et dichroïsme circulaire de dispersions aqueuses et hydro-alcooliques d'un heptaène antifongique doté d'un substituant *p*-amino acétophénone : la candicidine.

Les dispersions des solutions concentrées dans le diméthylsufoxyde ou les mélanges diméthyl-sulfoxyde-alcool obtenues par dilution avec 3 à 20 volumes d'eau, évoluent en fonction des différents paramètres physicochimiques selon les règles décrites antérieurement pour l'amphotéricine B mais les variations du dichroïsme circulaire ont une ampleur bien plus restreinte.

Toutefois, la stabilité spectrale de ces solutions est limitée à quelques heures.

The chiroptic changes of candicidin, antifungal heptaene substituted with a p-amino-acetophenone group are described.

The variation rules are the same as those observed with amphotericin B, therefore the amplitude of changes is more reduced.

The key feature of the pure aqueous dispersion is that under this form it does not exhibit any variation in the presence of either cholesterol or erythrocyte membranes.

The ability to make complexes with cholesterol demands a percentage of ethyl alcohol of 5 to 40 on the average. Moreover, the stability of such a solution is no more than a few hours.

INTRODUCTION. — L'importance prise actuellement par le développement des candidoses et autres maladies dues à des Levures et Champignons pathogènes justifie l'intérêt accordé aux substances ayant une activité antifongique.

Parmi celles-ci, la famille des polyènes macrolides occupe une place particulière en raison :

— de sa haute efficacité antibiotique;

— de son impact principalement membranaire;

— du fait que les microorganismes cibles semblent n'avoir pu élaborer jusqu'à présent de moyen d'inactivation ([1]).

Toutefois, l'activité de ces antifongiques polyéniques paraît étroitement liée aux conditions de leur emploi.

Des études physicochimiques en fluorescence ([2]) et en dichroïsme circulaire ([3]), précédemment menées sur l'amphotéricine B et la filipine, ont montré que seules certaines conformations déterminées étaient actives, c'est-à-dire aptes à se complexer au cholestérol libre ou intégré aux membranes des eukaryotes.

Si l'amphotéricine B est très utilisée, il est utile de faire l'examen de substances voisines moins connues. Parmi celles-ci, la candicidine, heptaène macrolide doté d'un substituant *p*-amino acétophénone ([4]), présente un effet spécifique à l'égard des *Candida (C. albicans)* ([5]).

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES SOLUTIONS DE CANDICIDINE. — Bien que la structure détaillée et la stéréochimie de cette molécule soient incomplètement connues ([5]), il est intéressant d'en faire l'étude optique par absorption et par dichroïsme circulaire. L'emploi conjugué de ces 2 méthodes permet de déterminer les interactions significatives entre un macrolide polyénique et des substances cibles, cholestérol notamment, ces interactions se traduisant par des modifications spectrales spécifiques [([6]), ([7])].

Des travaux antérieurs ont établi que dans la majorité des cas, les spectres électroniques subissaient des transformations importantes aux longueurs d'onde correspondant à l'absorption du chromophore polyénique, [([8]), ([5]), ([11])].

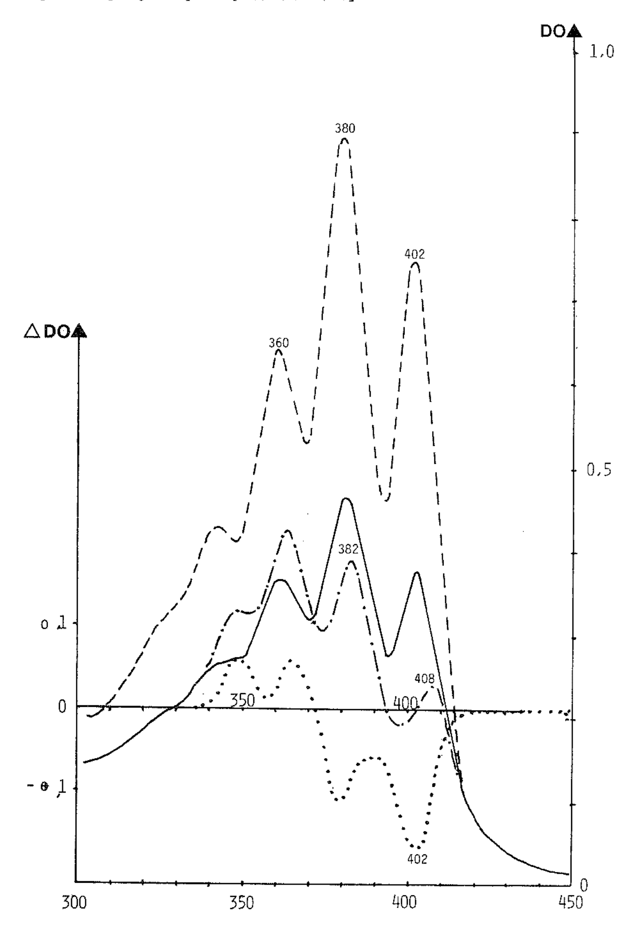


Fig. 1. — Spectres d'absorption de la candicidine { c } ≃ 0,7.10⁻⁵ M; ———, solution hydroalcoolique à 20 % d'éthanol;—·—·—·—, solution hydroalcoolique à 20 % d'éthanol en présence d'une suspension microcristalline de cholestérol 5.10⁻⁵ M ou de membranes érythrocytaires; ......, spectre différentiel des solutions précédentes; - - - - -, solution hydroéthanolique à plus de 60 % d'éthanol.

Cependant, pour étudier ces modifications spectrales, il importe de résoudre préalablement le problème de la dispersion en phase aqueuse de ces molécules très peu solubles.

A cette fin, nous avons eu recours au procédé classique ([9]) de la dissolution dans le DMSO ou le mélange DMSO-éthanol, suivie de la dispersion dans des volumes d'eau variant de 3 à 20 fois le volume initial. Les dispersions ainsi préparées présentent des modifications spectrales qui dénotent des caractéristiques déterminées de cette forme de candicidine et qui montrent que celle-ci est apte à former des complexes avec des molécules de cholestérol [([12]), ([13])].

ABSORPTION DES SOLUTIONS A DOMINANTE AQUEUSE. — Les spectres d'absorption sont beaucoup moins intenses, les sommets sont réduits. Ces spectres sont très différents de ceux obtenus par examen des solutions organiques polaires ([5]) dont le maximum est à 380 nm et la structure vibrationnelle bien développée (*fig.* 1).

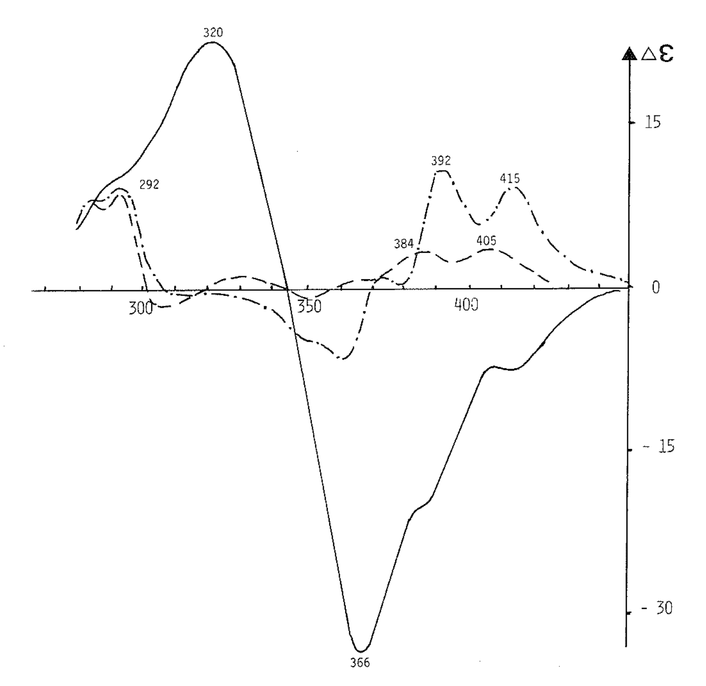


Fig. 2. — Spectres de dichroïsme circulaire correspondants; ———, solution hydroalcoolique à 20 % d'éthanol; —·—·—, *idem* en présence de cholestérol; - - - - -, solution hydroéthanolique à plus de 60 % d'éthanol.

DICHROÏSME CIRCULAIRE. — En dichroïsme circulaire, des valeurs négatives apparaissent aux grandes longueurs d'onde suivies d'une importante vague positive en dessous de 350 nm.

La figure obtenue est très ressemblante, bien que nettement moins intense, à celle donnée par les solutions d'amphotéricine B dans les mêmes conditions ([3]) (*fig.* 2).

EFFETS DU CHOLESTÉROL ET DES MEMBRANES ÉRYTHROCYTAIRES. — Les spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire ci-dessus se transforment immédiatement si on ajoute à la solution précédente du cholestérol en solution éthanolique concentrée ou bien une suspension de membranes d'érythrocytes.

Le spectre de dichroïsme circulaire devient beaucoup plus faible et de structure presque inversée. On observe 3 sommets positifs à 415 nm ($\Delta\varepsilon = 7$), à 390 nm ($\Delta\varepsilon = 10$) et 372 nm ($\Delta\varepsilon = 3$) suivis d'une vague négative à partir de 365 nm. Les 2 dichroïsmes se rejoignent en dessous de 290 nm sur les petits pics, attribuables au substituant *p*-amino acétophénone à 290 et 280 nm. La figure 1 reproduit les phénomènes décrits. Cette évolution est beaucoup plus rapide que celle de l'amphotéricine B. Aux grandes longueurs d'onde ce spectre rappelle beaucoup celui du complexe amphotéricine B/membranes ([7]).

Le recours à la spectroscopie différentielle met en évidence le phénomène suivant : la dispersion de la solution de candicidine (10^{-2} M) dans un très grand volume d'eau conduit à une préparation dont les caractéristiques spectrales ne subissent aucune modification appréciable sous l'effet du cholestérol. Le spectre différentiel reste plat (*fig.* 1). Il en est de même pour les solutions contenant au moins 50 % d'éthanol. L'absence de variations spectrales dans de telles conditions laisse supposer que le complexe avec le cholestérol ne se forme pas ou faiblement. Ce résultat implique l'opportunité d'une vérification de l'activité antibiotique dans ces milieux.

D'autre part, au bout de quelques heures, on observe l'évolution des solutions hydroalcooliques vers un spectre plat.

Les propriétés spectrales ci-dessus peuvent être rapprochées des observations de Waksman, Lechevalier et Schaffner ([5]), indiquant l'instabilité et la perte progressive de l'aptitude de la candicidine en solutions aqueuses à former un complexe avec le cholestérol.

Conclusion. — L'étude des solutions aqueuses et hydroalcooliques de candicidine a permis de retrouver en dichroïsme circulaire et en absorption, certains des traits caractéristiques des évolutions spectrales d'antifongiques précédemment étudiés par cette méthode [([3]), ([6]), ([7]), ([10])], en particulier la filipine et l'amphotéricine B.

Candicidine gracieusement fournie par le docteur R. Harmetz de la Société Penick et C[ie], New York.

Les mesures du dichroïsme circulaire ont été réalisées sur le dichrographe « Mark III Jobin-Yvon » au Laboratoire de dichroïsme circulaire de l'I.S.I.N., 54500 Vandœuvre.

(*) Séance du 14 novembre 1977.

([1]) J. M. T. Hamilton Miller, *Bactériol. Rev.*, 37, 1973, p. 166.

([2]) F. Schroeder, J. F. Holland et L. L. Bieber, *Biochemistry*, 11, 1972, p. 3105.

([3]) J. Lematre et H. Moulki, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 481.

([4]) H. Lechevalier, R. F. Acker, C. T. Corke, C. M. Haeseler et S. A. Waksman, *Mycologia*, 45, 1953, p. 155.

([5]) S. A. Waksman, M. A. Lechevalier et C. P. Schaffner, *Bull. Org. Mond. Santé*, 33, 1965, p. 219.

([6]) J. Lematre et H. Moulki, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 763.

([7]) H. Moulki, J. Lematre et M. Pierfitte, *C. R. Soc. Biol.*, 170, 1976, p. 994.

([8]) A. W. Norman, R. A. Demel, B. de Kruiff et W. S. M. Geurts van Kessel, *Biochim. Biophys. Acta*, 290, 1972, p. 1.

([9]) R. A. Demel, F. J. L. Crombag, L. L. M. van Deenen et S. C. Kinsky, *Biochim. Biophys. Acta*, 150, 1968, p. 1.

([10]) R. Bittman, W. C. Chen et Or. Anderson, *Biochemistry*, 13, 1975, p. 1864.

([11]) A. I. Filippova, S. N. Soloviev, N. G. Vasilieva, A. M. Dumova, A. N. Egorenkova, A. I. Karnaushkina, M. P. Karpenko, T. A. Fradkova et Y. D. Shenin, *Antibiotiki*, 10, 1972, p. 932.

([12]) H. Rinnert, C. Thirion, G. Dupont et J. Lematre, *Biopolymers*, 1977 (sous presse).

([13]) J. Lematre, J. Vaillier et M. Maugras, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 505.

Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences
pharmaceutiques et biologiques,
B.P. n° 403,
54001 *Nancy Cedex.*

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE VINGT CINQUIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 285

OCTOBRE-NOVEMBRE-DÉCEMBRE **1977**

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Chimie des Solides

Chimie végétale

Chimie biologique

II. — AUTEURS

M

N

O

P

R

S

Imprimerie GAUTHIER-VILLARS
70, rue de Saint-Mandé
93100 Montreuil
194379-78

Imprimé en France